

ÁTOMOS, MOLÉCULAS Y LA ESPECTROSCOPIA APLICADA

Jorge Medina Valtierra

Contribución Académica:

A consecuencia de que he impartido la materia de Análisis Instrumental e Industrial en la maestría de Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Aguascalientes decidí plasmar los temas vistos en la materia y otros temas adicionales en un libro. La materia mencionada también se imparte en el programa de licenciatura e inclusive se puede añadir esta materia o una similar a otros programas de maestría y de doctorado.

La finalidad es dejar evidencia de la metodología educativa de la materia mencionada, además de contar con material adecuado para que otro profesor pueda impartir satisfactoriamente la materia e inclusive alguna materia con contenidos similares en otra maestría o doctorado en ciencias de la ingeniería, como se señaló atrás.

Añado que el libro propuesto será factible de ser publicado por alguna editorial de prestigio o en la editorial de la Universidad de Guadalajara debido a la experiencia que he tenido con ellos y podrá ser base de materias impartidas en los tecnológicos de nuestro sistema. Materias afines como: Química general, Química inorgánica, Análisis instrumental, Control de procesos, Instrumentación industrial, entre otras materias similares.

No es la revelación de la ciencia o de la tecnología lo que mi libro estará buscando, sino dar información sobre los constantes cambios de éstas a través de los últimos años sobre todo acerca de las técnicas actualizadas de la espectroscopia química.

Se ha construido un índice y se ha desarrollado los objetivos tanto el general como los específicos de cada capítulo en acuerdo con la temática educativa y objetivos en el Programa de Ingeniería Química. La construcción de cada capítulo se hace en base a los últimos avances, aunque habrá un capítulo introductorio para dar a conocer al lector, al estudiante y al científico los principios de los temas principales como es la aparición de elementos químicos, la formación de moléculas inorgánicas y orgánicas y sobre todo el uso de sus características para emplearlas en el desarrollo de la espectroscopia química.

Dedicatoria:

A mi familia por todo el apoyo recibido en cada etapa y proyecto social y académico iniciado.

Agradecimientos:

A mis compañeros de la Academia de Ingeniería Química, a las autoridades del Instituto Tecnológico de Aguascalientes y a los funcionarios del TecNM por revisar, autorizar, y hacer posible este proyecto, tan importante para mí, como periodo de año sabático dentro de mi trayectoria académica en el Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica.

“Libro elaborado durante el ejercicio del periodo Sabático autorizado por el TecNM”.

Índice detallado

CAPÍTULO 1

Partículas fundamentales y núcleos atómicos

Partículas fundamentales y partículas compuestas

Neutrones agrupados o asociados

Neutrones y neutrinos

Protón y antiprotón

Núcleos atómicos inestables

La fusión y la fisión de quarks

CAPÍTULO 2

Estructura de moléculas, cristales y nuevos materiales

La materia en el universo

La organización de los elementos

Átomos y moléculas iniciales

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

Comentarios sobre las moléculas orgánicas

Estructura cristalina y propiedades particulares o intrínsecas

Nuevos materiales y la nanotecnología

CAPÍTULO 3

La simetría molecular en las técnicas espectroscópicas

Elementos de simetría

Operaciones de simetría

Simetría molecular

Simetría espacial en los cristales

Simetría de los orbitales

CAPÍTULO 4

Propiedades electrónicas de átomos y moléculas

Los números cuánticos del electrón

Orbitales atómicos y nodos

Enlaces y orbitales moleculares

Orbitales anti-enlazantes sigma y pi

Orbitales híbridos s-p-d

Orbitales moleculares híbridos sp

Orbitales moleculares híbridos sp^2

Orbitales moleculares híbridos sp^3

Traslape de orbitales híbridos sp y sp^3

Traslape de dos orbitales híbridos sp^3

Hibridación y creación de orbitales sp^3d y sp^3d^2

CAPÍTULO 5

La interacción fotones-átomos y sus aplicaciones

La radiación electromagnética

Principios de las espectroscopías atómica y molecular

Interacción y absorción de fotones en los átomos

Excitación de átomos y emisión de fotones

Movimiento interno de electrones y emisión de radiación

CAPÍTULO 6

La interacción fotones-moléculas y sus aplicaciones

Orientación de núcleos atómicos dentro de un campo magnético mediante un haz de fotones:

Espectroscopia de la Resonancia Magnética Nuclear

Transferencia de energía fotónica hacia los enlaces átomo-átomo: Espectroscopia Raman.

Fonones en los sólidos cristalinos

Espectroscopia Raman mejorada o estimulada en superficies (SERS)

Aplicación de la luz polarizada en la espectroscopia Raman

Interacción electrón libre – electrón enlazado: un agregado extra

PREFACIO

A través de estas breves páginas, el lector puede conocer una de las etapas importantes en la evolución del universo; la aparición de las partículas fundamentales y descripción de algunas de sus propiedades, pasando por la formación de partículas nucleares y elementos químicos y por obviedad, la aparición de moléculas inorgánicas y orgánicas

En el libro se comenta brevemente como se forman los núcleos atómicos de elementos químicos en los principios del universo, integrándose los átomos a partir de otros átomos menores o más simples por ensamble para formar moléculas pequeñas que sirvieron de eslabones para formar moléculas más complejas cuando las condiciones fueron propicias.

El propósito principal de esta modesta obra es difundir los efectos evidenciados en la interacción de diversos tipos de energía con átomos y moléculas orgánicas o inorgánicas. En varios casos de estudio se enfatizan características, usos y análisis de compuestos de litio, como un metal que ha adquirido la importancia relevante en la tecnología actual.

En este texto se encuentran algunas indicaciones básicas para que la aplicación de la espectroscopia como técnica analítica otorgue puntos de referencia y respuestas a los objetivos buscados por los químicos y físicos.

La obra ofrece una lectura dirigida a lectores curiosos o para disfrutarse en grupos escolares de licenciatura o maestrías específicas en ingeniería.

Se ha tratado de escribir cada página con sencillez y con un trazo desenfadado para describir las bases, aplicaciones y alcances de cada técnica espectroscópica.

Como objetivo final se abordan aplicaciones importantes en átomos y moléculas orgánicas e inorgánicas, de su estructura y disposición en los diferentes materiales, para dar origen a técnicas muy importante en la actualidad; las espectroscopias atómica y molecular, que sirven para identificar, definir y cuantificar compuestos orgánicos e inorgánicos y las mezclas de estos.

Estimado lector, este libro puede ser un complemento a los conocimientos adquiridos en tu preparación académica.

Jorge Medina Valtierra

CAPÍTULO 1

Partículas fundamentales y núcleos atómicos

La formación del universo tuvo etapas consecuentes, espontáneas y perfectas, partiendo de la presencia de energía en forma de radiación y partículas fundamentales concentradas en un espacio que ahora, para las dimensiones que observamos, resultaba ser sumamente estrecho y por consecuencia con mayores temperaturas que las que existen actualmente en las galaxias y estrellas en particular. Tales condiciones provocaron la gran explosión y de acuerdo con esa teoría comenzó la expansión y por consecuencia, el enfriamiento del universo, proceso que lleva catorce mil millones de años sin saber con certeza cuando y como terminará y que nuevo proceso tendrá inicio.

La manera en que sucedió la gran explosión y sus consecuencias hicieron posible la formación de partículas fundamentales y elementales, los átomos que conocemos y también las leyes universales que rigen en el universo, las constantes físicas y químicas y, por consiguiente, el concepto de materia, tiempo, fuerza de gravedad y energía que hoy en día conocemos.

Entre otras teorías promulgadas en diferentes épocas de la historia del hombre, se cree que la expansión del universo terminará cuando se alcance el equilibrio entre la fuerza de gravedad impuesta por las galaxias y la energía restante del universo al expandirse. Si la entropía continúa aumentando en aras del desorden general y la dilución de la energía, ese equilibrio se romperá y el universo se comenzará a contraer con la unión violenta de galaxias, lo que ya está evidenciado como la realidad. No solamente algunas galaxias vecinas se han ido acercando entre ellas, sino que ya ha ocurrido el choque entre algunas galaxias que están fuera del vecindario que nos rodea. Incluso, nuestra galaxia La Vía Láctea, en alguna fase no muy lejana colisionará de manera casi vengativa con la galaxia más cercana que es Andrómeda.



Figura 1.1. Imagen de dos galaxias acercándose (obtenida del sitio web de la revista National Geographic, España).

Partículas fundamentales y partículas compuestas

En tiempos remotos, el universo mantuvo las condiciones propicias de energía para que la coalescencia de partículas fundamentales diera como resultado la aparición de protones y electrones como partículas elementales, que son en estricto sentido las formadoras de elementos químicos.

Desde el punto de vista de la materia ordinaria, son los leptones (neutrino y electrón) y los hadrones (dos tipos de quarks), las partículas fundamentales más interesantes porque sus combinaciones conforman todo aquello que podemos detectar con nuestros sentidos. Estas partículas fundamentales se representan de forma imaginaria en la Figura 1.2 con dos colores diferentes que sobresalen y que indican pequeñas cargas distintas; negativa o positiva.

Existe una clase secundaria de partículas fundamentales que se pueden detectar en la radiación cósmica o bien, con equipos muy sofisticados en la radiación emitida por reacciones nucleares, aunque estas partículas no forman parte de la materia, al menos no la que conocemos como materia.

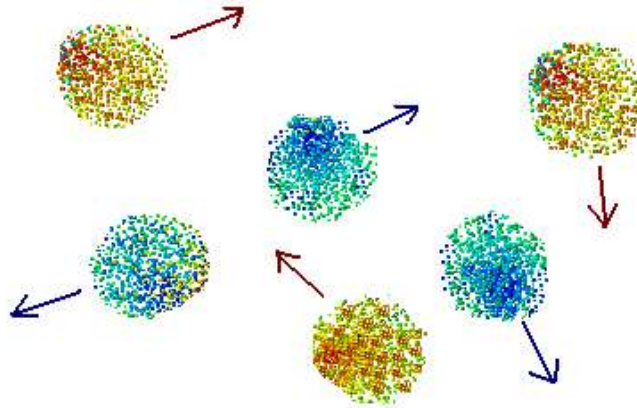


Figura 1.2. Imágenes propuestas para representar los dos tipos de quarks en forma caótica como partículas fundamentales de la materia conocida. (Adaptadas de porciones de orbitales obtenidos con el software libre Orbital-explorer).

A altas temperaturas y bajo un sistema muy energético los dos tipos de quarks (up y down) y los neutrinos se pueden combinar para formar directamente partículas compuestas como el protón y el neutrón, que son necesarias en la construcción de átomos.

De manera experimental se sabe que los protones y neutrones están compuestos por tres quarks diferentes de primera generación, una clase especial de hadrones; dos iguales y el otro diferente a los primeros de acuerdo con su carga. Los quarks se agrupan bajo ese número mágico que, unidos por partículas aún más pequeñas y adhesivas clasificadas como “gluones”, forman los nucleones (partículas nucleares que también son hadrones), de forma esférica o lo más cercano a esferas, que es la forma geométrica con la menor área por volumen y por consecuencia, mayor estabilidad.

La carga positiva del protón se debe a que dos de los quarks “up” tienen carga positiva de dos tercios la carga presentada por el electrón ($2e/3$) y el tercer quark “down” con carga negativa de un tercio el valor de la carga del electrón ($-1e/3$), que combinados dan como resultado el protón con carga de $1.0e$, que es la carga unitaria del electrón, solo que positiva.

La otra posible combinación de quarks de primera generación es; dos quarks “down” y un quark “up” ($-1/3 -1/3 + 2/3$) da como resultado la partícula con carga $0.0e$, el neutrón. Es posible que muchas ocasiones este proceso no llegó a buen fin ya que el neutrón formado como partícula libre, es inestable y se descompone en sus componentes elementales después de un

corto tiempo (Fernández y Medrano, 2003), esto debido a interacciones electromagnéticas combinadas con la mayor fuerza entre los quarks.

En caso contrario, la estabilidad relativa del protón está respaldada por el principio del Confinamiento de los Quarks, que establece que los quarks entre más alejados estén, la fuerza entre ellos es más intensa, semejante al estiramiento de ligas de hule. Por ello, los protones prevalecen como partículas compuestas ya que los dos quarks positivos con carga de $2e/3$ se mantienen más alejados en comparación con los dos quarks negativos ($-1e/3$) en el neutrón que están más cercanos por la menor repulsión, y por consiguiente le confieren vulnerabilidad al neutrón. En la Figura 1.3 se muestra un proceso secuencial aceptado como la segunda ruta en la formación del neutrón, que no involucra la existencia de dos tipos de neutrones lo que sería algo insólito. Se tiene al protón como partícula fuente y al electrón como proyectil que se incrusta en el protón debido a un choque violento cambiando el sentido y el valor de la carga de un quark “up”. Por obviedad, la colisión de un segundo electrón implica tres quarks negativos en la partícula cuyas cargas generan gran repulsión y por consiguiente la formación de un antiprotón con carga de $-1.0e$, partícula negativa si no inestable, si muy frágil.

Debido a que las partículas de la familia de los bariones son blancas por conveniencia natural, los quarks que las componen se definen mediante un color primario para que la combinación de los tres colores dé como resultado el color blanco. Con este razonamiento se justifican los colores empleados para los quarks en la Figura 1.3. En la naturaleza, hay partículas más ligeras que se componen de un cuark de cierto color y de otro cuark con un color complementario o anti-color, cuya combinación también da como resultado una partícula blanca.



Figura 1.3. Formación de las partículas compuestas, los nucleones (Original del autor).

Por fortuna, el protón es la única partícula compuesta que permanece desde las primeras etapas del universo. Esta teoría está respaldada por ser el hidrógeno (un protón) el primer y único elemento formado a partir de dos partículas; el electrón fundamental y, otra elemental compuesta por tres quarks, siendo además el elemento más abundante en el universo. Como consecuencia, la manera para preservar el neutrón es que permanezca junto al protón y formando un nuevo núcleo atómico.

Aquí cabe señalar que en realidad existen otros cuatro tipos de quarks, llamados de segunda y tercera generación y que todas estas partículas fundamentales son las únicas en la naturaleza que presentan cargas eléctricas fraccionarias y, por lo tanto, existen otras combinaciones posibles de dos y tres quarks que forman partículas, pero solo aquellas que resultan con carga nula como el sistema formado por un quark y un anti-quark, o con valores enteros ya sea positivo o negativo como el protón y el anti-protón son posibles. A cuenta de esto último, solo las combinaciones de los quarks de primera generación son las más importantes desde el punto de vista de la materia tangible.

Neutrones agrupados o asociados

En los sistemas con gran energía, sobre todo los que existían en las primeras etapas del universo o aquellos que sobreviven actualmente como en estrellas masivas y muy calientes, el choque entre un protón y un electrón es tan fuerte que estas partículas se fusionan para formar un neutrón lo que sería la segunda ruta de formación de este nucleón como ya se mencionó y en acuerdo con la Figura 1.4.

En las estrellas gigantes y muy calientes, las altas presiones son propicias para que todos los átomos de hidrógeno (un protón + un electrón) y los átomos de helio (dos protones + dos electrones y dos neutrones ya presentes), además de otros átomos más grandes como carbono, silicio y fierro se fusionen en neutrones de acuerdo con el esquema propuesto en la Figura 1.3. Todo parece indicar que la fusión de un electrón y un protón, que están en cantidades iguales en cada átomo, produce un neutrón al transformar un solo quark up positivo en un quark negativo.

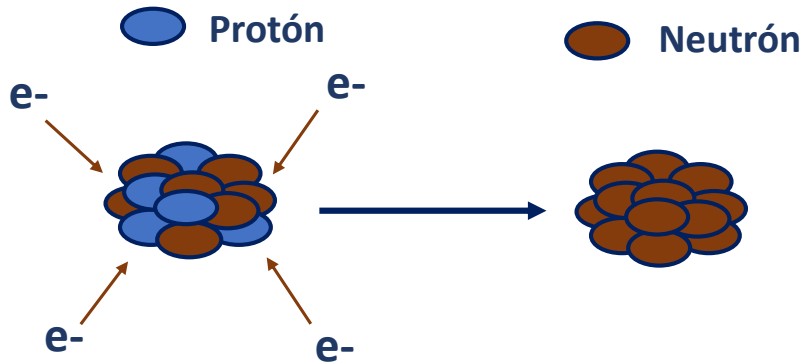


Figura 1.4. Formación de cúmulos de neutrones en estrellas masivas, muy energéticas y bastante calientes (Original del autor).

De esta manera, todos los neutrones quedan unidos debido a la compresión tal como existen en el núcleo atómico y formando estrellas de neutrones que asemejan a un empaque de neutrones, donde permanecen algunos protones y quarks que tienen la función de pegamento integral, dando como consecuencia la aparición de los objetos más violentos del espacio sideral.

Bajo este proceso, se genera energía (E) en forma de radiación debido a la transformación del 4% de la masa del protón (m) original de acuerdo con la famosa ecuación de Einstein $E = mc^2$, en donde c es la velocidad de la luz. De esta revolucionaria ecuación se deduce que la conversión de energía en masa es posible.

Cabe señalar que la evidencia de la existencia de los quarks, pronosticada desde finales de los años sesenta, se logró al bombardear protones con electrones de alta energía con el fin de romper una fracción pequeña de protones y detectar tales partículas fundamentales. En esos experimentos y en otro más sofisticados se ha percatado y concluido que los quarks no permanecen en forma libre, sino que solamente asociados formando partículas o bien unidos en grandes cantidades por el colapso de partículas compuestas y la inmensa compresión presente, generando así las estrellas de quarks pronosticadas desde hace tiempo como objetos extremos.

Curiosamente los protones, más no los neutrones, pueden efectivamente permanecer sin asociarse con otras partículas, y esto puede tener relación con el comportamiento de los quarks que los conforman. El electrón cautivo en el neutrón al formarse esta partícula a partir del protón implica un desequilibrio en los quarks resultantes. Al considerar con mucha probabilidad que la

transformación de uno de sus quarks positivo al combinarse con un electrón genera un quark negativo, de acuerdo con el principio de la conservación de la carga eléctrica ($2e/3 - 1e = -1e/3$) lo que da como consecuencia la alta inestabilidad al neutrón en un estado de libertad.

El neutrón libre solo puede existir un poco menos de quince minutos transformándose en un electrón, un antineutrino electrónico y un protón, de aquí la pequeña diferencia en peso entre el neutrón y el protón, este último ligeramente menos pesado. Los 14.7 minutos de vida de un neutrón fuera del núcleo atómico también pudieran usarse como referencia o medida del tiempo, aunque hay otros fenómenos en el universo que, debido a la gran exactitud en su reproducción, como los pulsos observados en las estrellas de neutrones, pueden servir también para este propósito.

Todas las partículas fundamentales y elementales como lo son el quark y el protón, como ejemplos, tienen movimientos de rotación y traslación coincidentes. Por estas características los protones y neutrones se van acomodando en capas energéticas y al igual que los electrones tienen movimientos aparentemente caóticos o exóticos, que son del todo naturales. Estos son eventos con gran semejanza y que se originan bajo la misma causa, pero con consecuencias diferentes

Respecto a la rotación de las partículas en torno a su eje, se genera un momento angular definido por el vector m_s llamado espín o spin (en el idioma inglés) que es la propiedad inherente a cada tipo de partícula, y que presenta diferentes valores que pueden ser enteros o fraccionarios, inclusive “cero” para la pasividad absoluta. En la Figura 1.5 se presentan los tamaños aproximados entre algunos planetas de nuestro sistema solar y la comparación relativa con las partículas que conforman la materia conocida. Al igual que estos planetas, las partículas también giran sobre uno de sus ejes y se comportan de manera muy semejante; generan momentos angulares y magnéticos, e inclusive presentan la nutación o cabeceo que es un movimiento ligero irregular en el eje de rotación y que lo sufren todos los cuerpos simétricos que giran sobre su eje.

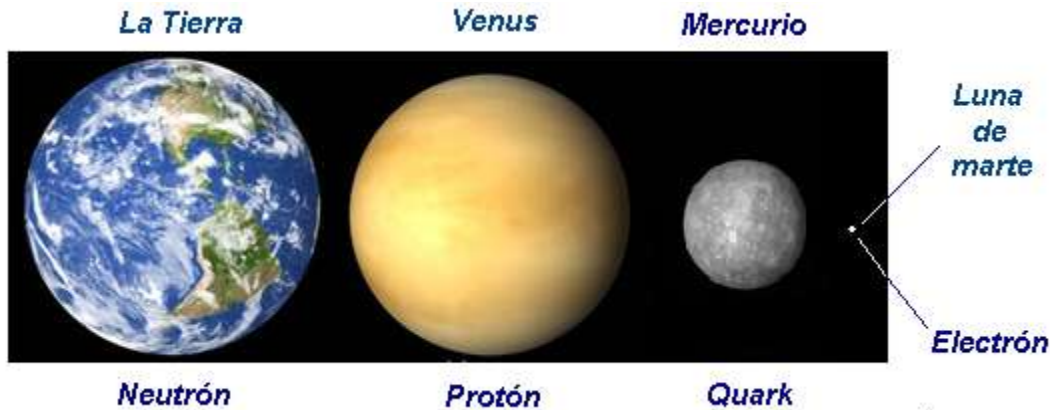


Figura 1.5. Imágenes de planetas y su comparación a escala con las partículas fundamentales y elementales (adaptada de imágenes libres en el internet sobre el tamaño de planetas).

El planeta Marte se encuentra entre Venus y Mercurio de acuerdo con sus tamaños, y no se presenta en la Figura 1.5. Si en la Figura 1.5 se anexa su luna más pequeña, de las dos existentes, para representar al electrón y compararse subjetivamente con las partículas fundamentales. Se debe considerar que ni venus ni mercurio poseen lunas debido a su cercanía con el Sol ya que su gran atracción gravitacional las engulliría en un santiamén.

La comparación de planetas y partículas se basa en la siguiente información complementaria: La masa del neutrón es de 1.696×10^{-27} kg, la masa del protón es ligeramente menor; 1.673×10^{-27} kg y la del electrón, mucho menor; 9.1×10^{-31} kg.

El concepto de espín define el número mínimo de vueltas o fracción de la vuelta completa para que un observador vuelva a ver la partícula tal como estaba al iniciar el giro. La Figura 1.6 es la posible representación de los espines para protones y neutrones, lo mismo para los quarks que lo conforman donde estos tres tipos de partículas presentan espines con valores de $\frac{1}{2}$ al igual que los presentados por los electrones y todas las partículas fundamentales llamados leptones. Dos quarks de la misma carga deben de girar en sentido contrario lo que los hace diferentes en su comportamiento cumpliendo de esta manera con la Regla de Exclusión de Pauli que impone heterogeneidad cuántica en las partículas de un grupo específico lo que garantiza un momento angular total de $\frac{1}{2}$ para las partículas compuestas; protón y neutrón.

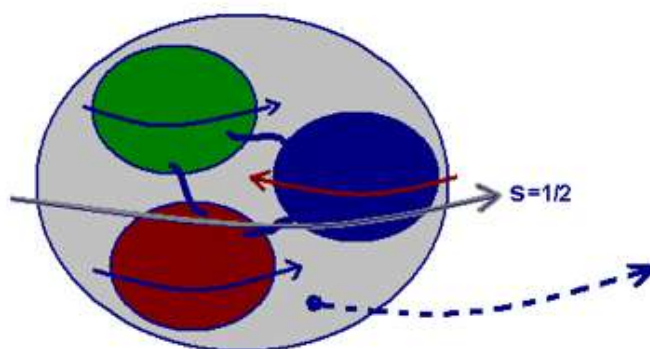


Figura 1.6. Representación subjetiva de los espines del protón y de los quarks que lo constituyen, además de su posible movimiento de traslación representado por la flecha achurada.

(Original del autor).

Los tres quarks que conforman al protón, manifiestan su magia debido a que este número impar es el único que da alta estabilidad a la partícula resultante además de que se manifiesta la carga con el valor menor entero para el protón de $1e$. Aún persiste el enigma de si existen partículas más pequeñas que los seis tipos de quarks detectados a la fecha, o mejor planteado; si los quarks que se encuentran en los nucleones están formados o contruidos por partículas aún más pequeñas y sobre todo desconocidas hasta este día y, más extraño sería que tuvieran movimientos diferentes a las partículas que han sido evidenciadas en la naturaleza,

Un cuarto quark en las partículas nucleares no tiene cabida por la inestabilidad provocada y por presentar carga semi-entera o fraccionaria. La siguiente asociación que da carga entera y positiva con un valor de $2e$, son seis quarks, los tres que forman un protón, sumados a los tres del neutrón, lo que daría como resultado la gran partícula imposible. Un grupo imaginario de cinco o seis quarks bajo diferente combinación a la anterior propuesta podría formar partículas grandes, aunque tampoco es posible su formación y permanencia por resultar con alta inestabilidad.

Neutrones y neutrinos

Con muchas posibilidades, durante un acercamiento del electrón al protón bajo la energía apropiada del sistema, ocurre la asociación de estas dos partículas diferentes para formar el

átomo de hidrógeno. En este nuevo y atractivo sistema, el electrón gira vigorosamente alrededor del protón donde la fuerza de atracción está en equilibrio con la energía cinética del electrón.

Como primera etapa, en un ambiente de temperaturas de miles de grados, el neutrón se forma antes que el hidrógeno aparezca, aunque también se pudo formar en la fusión de cuatro hidrógenos al producir el helio, como ha sido propuesto (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2023), donde dos electrones se unen a dos protones para dar los dos neutrones necesarios para contener las dos cargas positivas remanentes en el núcleo en un sorprendente proceso que produce energía y diminutas partículas extrañas. Los diversos procesos que forman los neutrones dan gran importancia a éstos en la formación de átomos y moléculas, como se verá más adelante.

A escala más precisa el neutrón es la asociación que no presenta carga alguna, formada esta por tres quarks (uno de ellos es diferente a los otros dos) y un electrón “zombie” o cautivo. Al retomar la comparación relativa de tamaños entre planetas y las partículas fundamentales de la materia, se puede argumentar que muy aproximadamente caben tres planetas Mercurio en el volumen de la Tierra ya que Mercurio tiene el 38% del volumen de nuestro planeta. Esto se representa de forma subjetiva en la Figura 1.7. Por otro lado, el lado opuesto, tres quarks aglomerados forman el neutrón o el protón tal como fue esquematizado en la Figura 1.6.



Figura 1.7. Representación subjetiva de la aglomeración de tres quarks para formar el neutrón.
(adaptada de imágenes libres en el internet sobre el tamaño de planetas).

La imagen anterior se formula a partir de la consideración de que tres planetas Mercurio, representan el tamaño de la Tierra, o caben en el volumen de la Tierra. O sea, por analogía, tres quarks forman el neutrón. Además, la luna pequeña de Marte, un electrón, podría caber apretadamente en este sistema imaginario.

En la asociación que le da forma al neutrón, los gluones actúan como pegamento y al mismo tiempo como aislante y el electrón permanece inactivo. Cuando el neutrón se descompone debido a su inestabilidad al encontrarse aislado o libre, tanto el protón como el electrón al ser expulsados retoman su actividad física y electrostática. En casos particulares, los neutrones pueden presentar inestabilidad en el núcleo de ciertos átomos debido a efectos electromagnéticos que se suscitan en elementos radiactivos o en otros procesos de degradación nuclear.

Los neutrinos liberados o formados en la descomposición de neutrones finalmente han sido detectados de forma experimental ya que se habían escabullido por mucho tiempo por no interactuar con la materia. El físico italiano Enrico Fermi supuso su existencia y los llamó neutrinos por la dificultad en su detección ya que carecen de carga y porque debían ser más pequeños que los neutrones, nunca se imaginó que inclusive tienen un tamaño menor que los electrones. Los neutrinos han sido detectados, sobre todo como componente casi invisible de la radiación solar, con equipos especializados dentro de cavernas profundas conteniendo grandes cantidades de agua. Ante esto, los neutrinos llegan a ser partículas componentes de un átomo y ya libres son las que contienen la mayor energía y penetración de tal manera que este fenómeno natural ha llegado a definirse como fantasía de la naturaleza.

Protón y antiprotón

El antiprotón se produce cuando protones a alta velocidad chocan con un material objetivo bajo un procedimiento montado y controlado. Tal como se comentó en párrafos anteriores, la posible fusión de un protón y dos electrones es muy raro más no imposible y este proceso puede producir un protón negativo, o sea, un antiprotón que llega a ser la partícula estable solo en el vacío porque el choque con cualquier otra partícula lo destruye, o sea, no se descompone espontáneamente. Esta teoría la sustenta la reacción experimental entre un protón y su antipartícula resultando un neutrón y el antineutrón ambos con carga neutra y misma masa, pero con diferencias en su comportamiento físico (Fernández Álvarez-Estrada y Ramón Medrano, 2003). La combinación de partículas fundamentales y elementales es realidad y como ejemplo tangible tenemos al protón al igual que otras partículas ya evidenciadas con la tecnología actual. Un ejemplo diferente que sucede continuamente en cualquier ambiente o

proceso natural es la interacción de un fotón con partículas fundamentales o con partículas elementales puede provocar un cambio energético y electromagnético en la partícula resultante.

En esta obra y de forma conveniente más que arbitraria, se definen como partículas elementales el electrón, el protón y el neutrón debido a que son los componentes principales de los diferentes elementos químicos. Con el enfriamiento de las enormes galaxias formadas principalmente de electrones y protones, estas partículas se combinan al acercarse una a la otra debido a sus cargas electrostáticas contrarias y por la pérdida parcial de su energía cinética. En este nuevo microsistema el electrón gira desesperadamente en torno al protón formando el hidrógeno (H), el átomo primario más simple y desde esa etapa maravillosa, el elemento más abundante en el universo. Este importante proceso se representa en la Figura 1.8 mediante la analogía usando la posibilidad de la conjunción entre el planeta Marte y el asteroide Ceres. Marte es el protón atrayendo al asteroide Ceres, que es el electrón, logrando incorporarlo en órbita alrededor de aquel y manteniéndolo como la luna permanente debido al equilibrio entre la fuerza de gravedad del planeta y la fuerza centrífuga de la nueva luna. Espero se acepte este símil para evidenciar que desde sus inicios el universo repite aquellos procesos que son perfectos.



Figura 1.8. Analogía de la formación del hidrógeno donde el protón atrapa un electrón libre.
(adaptada de imágenes libres en el internet sobre el tamaño de planetas).

El proceso presentado en la Figura 1.8 se basa en los siguientes datos: El asteroide Ceres es el más grande del cinturón de asteroides situado entre Júpiter y Marte y se le ha considerado un planeta enano, aunque es tres veces menor que la Luna. En la misma figura se guardan las

proporciones entre el tamaño del planeta Marte y el tamaño de Ceres, pero no corresponde a la proporción en tamaños del protón y el electrón ya que el protón es 1800 veces más grande que el electrón y en la Figura 1.8 el electrón sería como un punto luminoso girando alrededor de Marte.

Sólo hay un único acercamiento del electrón al protón en la formación del átomo de hidrógeno, única trayectoria hacia el protón y única distancia entre estos para que el electrón permanezca girando alrededor del protón sin menoscabo de las energías cinética y potencial. Si la trayectoria del electrón es inadecuada o pasa de largo sin interacción con la partícula positiva, o choca con el protón formando un neutrón. Si el neutrón permanece libre un corto tiempo, se desintegra en las partículas que lo formaron y emite porciones de energía revirtiendo el proceso que lo formó.

El átomo de hidrógeno es inestable a condiciones normales y necesita unirse a otro igual para que dos electrones girando en sentido contrario alrededor de dos protones cercanos, formen un sistema más estable y dispuesto a reaccionar con otros elementos.

En los principios del universo, el hidrógeno, los neutrones además de otras partículas libres, formaron aglomeraciones muy densas por la atracción entre ellas formando las estrellas con temperaturas muy altas debido a la fricción de las partículas al formar esferas gaseosas muy densas.

En las nuevas estrellas, a partir del hidrógeno atómico y a condiciones aún extremas se crea helio (*He*) con dos protones y dos neutrones formando el nuevo núcleo. En este sistema, dos electrones giran esquivándose uno al otro alrededor del núcleo más positivo que el del hidrógeno. La fusión del hidrógeno no es tan simple ya que la asociación del neutrón con un protón (o átomo de hidrógeno) y la combinación con otro par igual, es compleja y además se tiene la generación de otras partículas como el anti-electrón y el antineutrino. Aquí se toma nota que la formación del helio, y de todos los demás elementos, se debe a la participación de los neutrones capaces de mantener unidos los protones quizá a través de un choque muy probable de estas cuatro partículas con masas similares; dos protones del hidrógeno diatómico (H_2) y dos neutrones.

Si los neutrones no tuvieran la posibilidad de crearse, el universo estaría formado únicamente por inconmensurables nubes o inmensos cuerpos de hidrógeno, electrones, fotones y protones libres; la acumulación de enormes galaxias de fantasía.

Viene a colación la frase célebre de Einstein donde afirma que "Dios no juega a los dados con el universo", dando a entender que hay un orden en todas las cosas creadas y de acuerdo con las leyes de la Física. Sin embargo, basándose en las teorías cuánticas y en la teoría del caos, se ha fundamentado que el azar es la característica importante del universo.

Dios o el destino tuvieron en sus manos tres dados con que jugar y crear toda la materia que existe en el universo, el electrón, el protón y el neutrón, cuya historia de formación y combinación se intentó analizar en esta sección y sobre todo formular las bases de la teoría antecesora si se considera de esta manera, en la creación de la materia tal como la detectamos y consecuentemente en la creación de la vida en el universo.

Núcleos atómicos inestables

La fuerza que mantiene unidos a los protones y neutrones al formar el núcleo es de tipo nuclear fuerte que se suscita a distancias medidas en fermis (medidas menores a los nanómetros y angstroms), ya que fuertes interacciones solamente se dan a esas distancias tan cortas. En realidad, el núcleo no permanece estático, sino que es semejante a un fluido en forma de gota de agua que se mueve y sufre distorsiones debido a fuerzas internas y externas.

Al considerar otras semejanzas se argumenta que; si la gota de fluido es muy densa conserva o tiende a mantener mejor su forma esférica. Con menor densidad, hay distorsión que produce la gota en forma de balón de fútbol americano o inclusive en forma de platillo volador. En el núcleo atómico, la distorsión y por consiguiente su inestabilidad se produce por la relación inadecuada entre protones y neutrones, en donde lo más relevante es lo siguiente:

- i) Cada uno de los grupos de nucleones (protones y neutrones) deben estar presentes en número par.
- ii) Hay números mágicos de neutrones en el núcleo atómico; 2, 8, 20, 28, 50, 82 entre unos pocos más.
- iii) Que la relación protones/neutrones sea la unidad o un valor poco menor.

Por obviedad, la distorsión y la inestabilidad del núcleo, lo mismo que en la gota de fluido, lo hace vulnerable a sufrir pérdida de materia en forma de partículas y radiación de diversos tipos. De la misma manera, si a la gota de fluido le hacemos incidir una delgada corriente de aire, la gota se descompone en al menos dos pequeñas gotas. Un núcleo atómico, sobre todo inestable, al recibir un haz de partículas energizadas puede romperse en dos diferentes núcleos

de menor tamaño y con alta probabilidad dar como resultado dos nuevos átomos estables, esto es la fisión de un átomo y se representa en la Figura 1.9.

Lo contrario, la unión o fusión de átomos, también ocurre inclusive con átomos pequeños como se comenta más adelante. En ambos procesos tan importantes se desprenden notables cantidades de energía que es la base de proyectos nucleares de varios tipos.

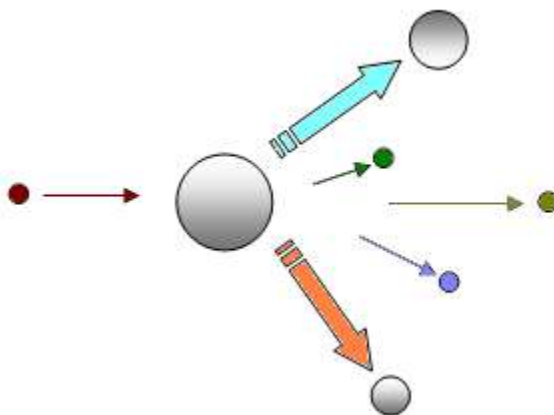


Figura 1.9. Rompimiento de un átomo inestable originando dos átomos diferentes y expulsando partículas elementales y radiación. (Original del autor).

De la manera que se señaló en párrafos anteriores, átomos grandes se forman por la interacción de los átomos iniciales o primarios, hidrógeno y helio, con neutrones libres por la presencia de elevadas temperaturas y grandes presiones dentro de estas primeras agrupaciones celestes. Esta ruta secuencial se aplica a la formación de elementos con núcleos más grandes como el hierro (*Fe*) que se forma en el seno de estrellas muy calientes de la probable fusión de dos átomos de aluminio para dar un átomo con veintiséis protones y treinta neutrones y la relación de nucleones de 0.866 resultando un elemento muy estable. Sin embargo, a pesar de las altas temperaturas en muchas de esas estrellas, la formación del hierro llega a ser un cuello de botella sin la posibilidad de formar elementos con núcleos más grandes. Así, este elemento llega a ser el residuo de las reacciones nucleares dentro de las estrellas, con la posibilidad de formar elementos más pesados en las etapas posteriores de la estrella, ya sea cuando explote para formarla estrella enana o cuando se transforme en estrella supernova.

Como conclusión preliminar, se puede argumentar que el poder unificador de los neutrones acumulados en los átomos es limitado en átomos con más de ochenta y cuatro protones principalmente por falta de espacio en el núcleo y de esa manera los neutrones se encuentran

en exceso y esos átomos se vuelven inestables y radiactivos. El elemento polonio (*Po*) es el primer caso de un elemento radiactivo con ochenta y cuatro protones y alrededor de 125 neutrones.

La fusión y la fisión de quarks

Se sabe que la unión entre átomos, la *fusión atómica*, es un proceso que genera grandes cantidades de energía que se libera en forma de calor, partículas y radiación. Antes de que el hombre usara con beneficios este medio para generar energía no contaminante o ya sea para otros fines, la fusión solo se realizaba en las estrellas que actúan como si fueran inmensos reactores nucleares.

Los quarks, integrantes de protones y neutrones y que a su vez forman a los átomos, se pueden entender como partículas basadas en su densidad energética y no como partículas sólidas. Se ha descubierto, tal como era de esperarse, que la unión de estos quarks, que podría llamarse como fusión nucleónica, es un proceso a nivel cuántico que genera aún mayores cantidades de energía que la fusión atómica y que se llevó a cabo al inicio del universo con la formación de protones y neutrones teniendo como consecuencia la aparición de los átomos de hidrógeno y helio en el seno de las estrellas.

Un proceso contrario a la fusión es la ruptura del núcleo de un átomo pesado debido al impacto de neutrones usados como proyectiles y se conoce como fisión atómica que genera mucha más energía que la que se usa para realizarlo. Esto se debe a que la interacción fuerte que mantiene unidos los protones y neutrones que se conoce como fuerza nuclear se rompe y eso provoca la liberación excesiva de energía. Este proceso debe ser controlado cuando se usa para obtener energía limpia y esto se logra atrapando la mayoría de los neutrones liberados en la fisión del átomo ya que cada neutrón libre puede chocar con otro átomo favoreciendo la reacción en cadena y fuera de control. Los neutrones inmovilizados con grafito o en agua pesada, se desintegran en poco menos de un cuarto de hora.

La desintegración de los neutrones y otras partículas diferentes se debe a que sus componentes presentan interacciones reversibles o también se puede argumentar que en los neutrones los quarks mantienen interacciones menos fuertes respecto a los quarks en el protón.

Al resumir, podemos argumentar que la fuerza o interacción fuerte en los átomos se da solo en las partículas más grandes del átomo; protones y neutrones como ha sido señalado. Sin

embargo, existen fuerzas débiles que se detectan o se evidencian en partículas más pequeñas como los quarks cuando son parte estructural de los neutrones, en piones y partículas virtuales mucho más grandes que los protones y que tienden a desintegrarse en picosegundos o femtosegundos, precisamente por ser inestables. Son los protones y los electrones las únicas partículas atómicas que son estables, los quarks están suficientemente alejados en el protón para formar enlaces fuertes, paradójicamente como un pequeño resorte que al estirarse provoca la fuerza de atracción semejante a la que sentimos en las manos al sostener un resorte levemente estirado.

También es de esperarse, que la desunión de los quarks en los neutrones y protones que podría llamarse como fisión nucleónica, genere grandes cantidades de energía y que es posible que este proceso se realice con éxito por el hombre científico en un futuro cercano usando reactores especiales y con fines positivos considerando que los quarks libres se desintegran espontáneamente en un picosegundo. (Figura 1.10).

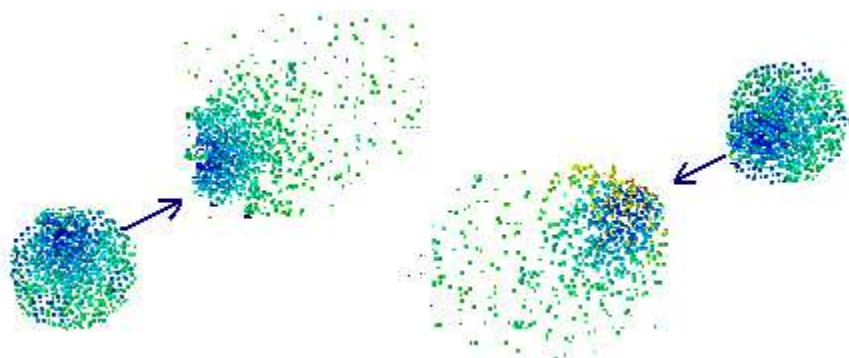


Figura 1.10. Desintegración de quarks expulsando partículas exóticas y radiación muy energética. (Imágenes adaptadas de porciones de orbitales obtenidos con el software libre Orbital-explorer).

Por otro lado, y como nota complementaria; la asociación exótica de quarks se inicia en el centro de las estrellas de neutrones con la formación de estrellas completas de quarks cuando se mantienen las condiciones necesarias para este caso. Estas estrellas tienen densidades mayores que las estrellas de neutrones ya que se forman de la desintegración de estas partículas y el acomodo forzado de los quarks desconfiados tanto por la gravedad de la nueva

estrella y por la interacción fuerte entre ellos aumenta la densidad de la estrella naciente, sin competir este astro con la densidad de un agujero negro.

CAPÍTULO 2

Estructura de moléculas, cristales y nuevos materiales

La materia en el universo

De manera general, el universo está compuesto de fotones, átomos y moléculas en diversas combinaciones que explican varios fenómenos en la naturaleza y condiciona su posible aplicación en diversas tecnologías. Sin embargo, es probable que otro tipo de interacciones entre fotones y partículas aun sea desconocido para nosotros y puede estar presente fuera de nuestro vecindario espacial formando un tipo exótico de materia.

La materia tangible está compuesta de átomos y de moléculas donde el 73 % de la masa total, corresponde al hidrógeno (H_2), un 25 % corresponde al helio (He) y otros elementos mayores, representan apenas el 2 %. Otro dato sorprendente es que el 90% de los átomos en el universo son de hidrógeno (ver Figura 2.1).

De acuerdo con los porcentajes de H_2 y He, se puede decir con gran aproximación que alrededor del 90% de los neutrones en el universo permanecen agrupados en los núcleos del helio, generados en la nucleosíntesis del hidrógeno, el resto se encuentra en otros elementos y en las estrellas de neutrones.

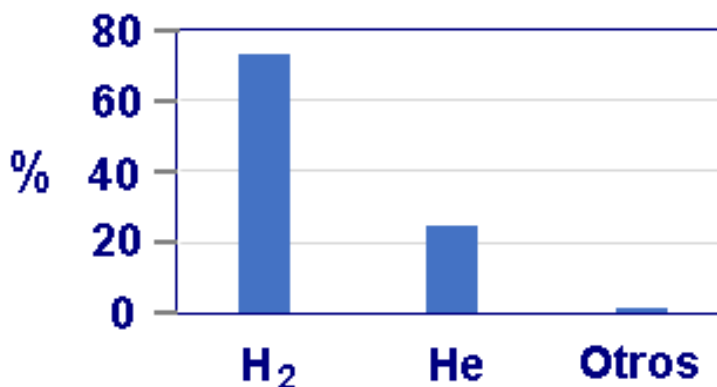


Figura 2.1. La distribución másica de elementos en el universo. (Gráfica original del autor).

La cantidad actual de hidrógeno disminuirá al seguir convirtiéndose en helio, el cual aumentará un poco más debido a que su transformación a elementos mayores requiere de energía y presión que solo existe en el interior de las grandes estrellas o la que se genera en las estrellas supernovas.

La organización de los elementos

	1	2									13	14	15	16	17	2			
1	H											B	C	N	O	F	He		
2	Li	Be										Al	Si	P	S	Cl	Ne		
3	Na	Mg		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lantánidos 57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Actínidos 89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	

57 La	58 Ce	59 Pr	69 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 No	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

26

En el grupo de los metales alcalinos, el cesio (Cs) es el menos abundante en nuestro planeta, seguido del litio (Li). Respecto al grupo de los metales alcalino-térreos, el berilio (Be) es aún menos abundante que el litio en una proporción raramente reducida. Es obvio que la menor abundancia de algún metal implica un aumento en su valor económico por las sofisticadas técnicas de extracción y aislamiento ya que se hace necesario usar la electrólisis de sales de fundición o el uso de sales de metales alcalinos a altas temperaturas.

En la tabla elemental se señala en color azul pálido al flúor (F) como el elemento más electronegativo y sin sorpresa muy reactivo, y al litio en color verde, como el elemento más electropositivo del cual se mencionan a continuación algunos datos curiosos.

El litio, el primer metal alcalino, es una anomalía de la naturaleza. Después del hidrógeno (H) y el helio (He) podría ser un gas, sin embargo, es el metal más ligero, el elemento más electropositivo ya señalado esto atrás y el ion metálico más pequeño. No conduce la electricidad, sin embargo, conduce el calor y almacena energía como ningún otro metal de donde proviene parte del gran interés por este diminuto átomo metálico. Si se analiza la Tabla Periódica de los Elementos o las rutas probables de su formación en las estrellas, se pueden encontrar otras anomalías. Sin embargo, la anomalía presentada por este elemento es oportuna, como nueva posibilidad o como evento promisorio y por ello el gran interés de usarlo en varias formas y en diferentes aplicaciones.

Se sabe que el elemento más abundante en el universo es el hidrógeno seguido del helio, los elementos con número atómico 1 y 2, respectivamente. Se puede suponer que el tercer elemento más abundante es el litio con número atómico 3, pero no es así; el tercer elemento más abundante es el oxígeno (O) con número atómico 8 y electronegatividad muy cercana al flúor. El oxígeno es un elemento muy estable porque no muta de manera fácil a alguno de sus isótopos, aunque reacciona sin dificultad al oxidar metales, moléculas orgánicas y células. Entonces, su estabilidad no es desde el punto de vista electrónico sino por su núcleo que presenta la forma simétrica cercana a la esfera (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2022). Inclusive en la distribución de elementos en la corteza terrestre, el oxígeno es de los elementos más abundantes junto con el silicio (Si). En general, el hierro (Fe) es muy abundante en el universo debido a que representa un obstáculo en la continuidad de los elementos químicos por sus propiedades naturales e intrínsecas, mismas que se detallan más adelante. En la Figura 2.3 se representa la Tabla Periódica de los Elementos Químicos según su abundancia (S. I.

Dutch, 1999) y solo se presentan aquellos que son más importantes de acuerdo con esta característica, los círculos coloreados representan algunos de los más usados en las actividades humanas o que han sido mencionados en estos párrafos, aunque en realidad todos son importantes.

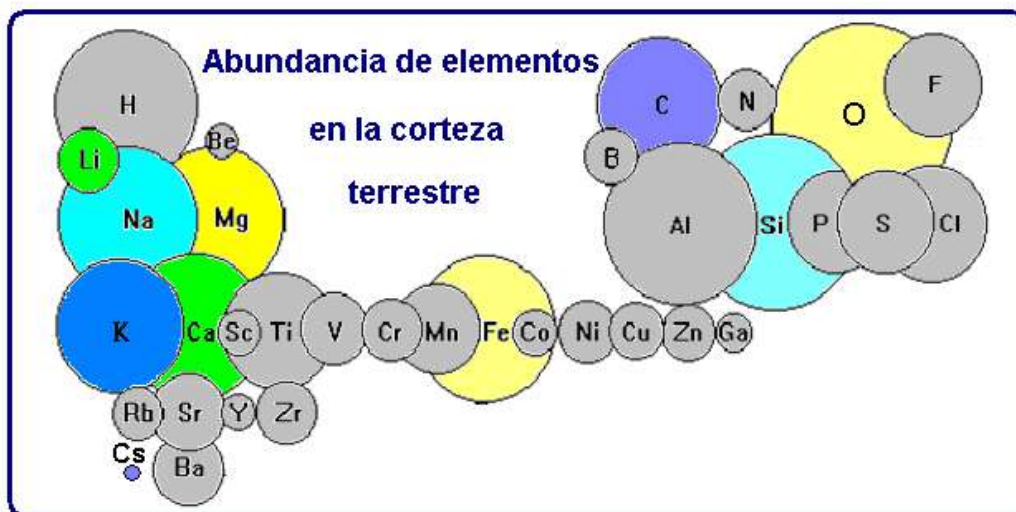


Figura 2.3. Distribución de los elementos químicos en la Tierra (adaptada de S. I. Dutch, 1999).

El grupo de los metales alcalinos presentan la relativa uniformidad en sus potenciales estándar y a pesar de ello la interacción de sus cationes con aniones puede diferir considerablemente. Por ejemplo, el nitruro de litio (Li_3N) extrañamente es el único nitruro estable en presencia de aire, que cuando se pone en contacto con el agua puede producir gases tóxicos. Los tres electrones en el litio (3Li) se acomodan en la capa K (1s) y en la capa L, que en este elemento solo la conforma la subcapa 2s, su corta configuración electrónica es; $1s^2 2s^1$. Este elemento presenta un electrón disponible que, al considerarlo como catión metálico, es mejor dejar en claro que presenta un hueco electrónico (+) y que necesita un electrón para completar el orbital 2s. Por otro lado, el nitrógeno (7N), con siete electrones rodeando el núcleo se acomodan de la siguiente manera: $1s^2 2s^2 2p^3$. Los tres electrones en 2p, sin necesidad de sufrir hibridación y presentando valencia de -3, los puede compartir con tres electrones, uno en cada átomo de litio, para formar el nitruro de litio, sal neutra por no tener hidrógeno (el protón infiere acidez) u oxígeno (que genera cierto carácter básico). Al final se tiene que el nitrógeno ha completado su capa L de 8 electrones ($2s^2 2p^{3+3}$), de manera semejante a la capa cerrada

en el gas noble neón (^{10}Ne) cuya configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6$. En la Figura 2.4 se presenta la estructura molecular básica de esta sal y la asociación con otras moléculas iguales para formar los cristales de la sal inorgánica. La asociación o unión de las moléculas de Li_3N se da por la afinidad de los átomos de litio con el carácter negativo del par de electrones libres del nitrógeno.

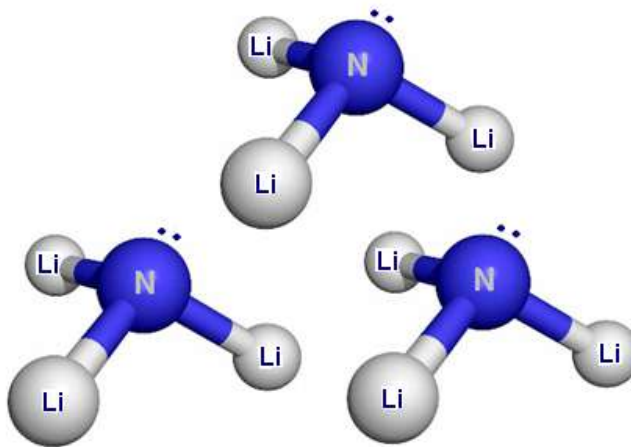


Figura 2.4. Asociación de las unidades básicas Li_3N para formar los cristales de la sal inorgánica.
(Adaptada de imágenes libres en el internet).

La estabilidad del nitruro de litio se debe al pequeño tamaño y a la carga positiva bastante fuerte para su tamaño, además del hecho que los tres átomos de litio están rodeando al átomo de nitrógeno. Lo anterior se combina con la propiedad que el ion nitruro es un fuerte ligante donante- π , inclusive más fuerte que el ion O^{2-} (óxido). Lo anterior es un ejemplo de la forma en que pequeños cationes pueden estabilizar aniones relativamente grandes.

Al considerar la electronegatividad de los elementos, entre los valores que muestran el litio y el flúor, se encuentra exactamente el oro (Au), casilla de color anaranjado en la tabla elemental presentada en párrafos atrás, que es un metal que no se oxida, o lo hace muy difícilmente a condiciones normales por su casi nula afinidad con el oxígeno. Por el contrario, el oro monovalente mantiene fuerte afinidad por el azufre (S), ambos con electronegatividad semejante, y afinidad débil por el carbono (C) y nitrógeno (N).

Como conclusión preliminar se puede establecer que todas las propiedades de los elementos están relacionadas y que solo es cuestión de analizar con detenimiento la Tabla Periódica de los Elementos y sus propiedades.

Átomos y moléculas iniciales

El Sol tiene en su atmósfera cerca de setenta elementos diferentes, sin embargo, por un enfriamiento gradual, actualmente el único proceso nuclear es la transformación de hidrógeno a helio. En el grupo de elementos presentes destaca la presencia de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O) por su mayor proporción o porcentaje másico. En la evolución nuclear dentro de las estrellas, incluyendo al Sol en su etapa más caliente, se pueden añadir protones a los átomos de la serie CNO señalada para formar núcleos más pesados, que son inestables por tener un número inadecuado de protones y por eso, se fragmentan expulsando un núcleo de helio y formando un átomo estable más grande que el original en este proceso energético, entre otras rutas similares.

En las estrellas por muy calientes que permanezcan, existe un freno o al menos un obstáculo energético para que átomos más grandes al hierro (Fe) se formen. Esto se debe a que el núcleo atómico del hierro es de menor energía y por esa razón es muy estable y no se fusiona ni se fisiona a las condiciones de muchas estrellas. Así como hay estrellas muy calientes en el universo, las hay con temperaturas moderadas (alrededor de $11,500^{\circ}\text{C}$) donde ya existen átomos diversos y por lo tanto con alta probabilidad de que se formen moléculas.

En algunos planetas de nuestro sistema solar la evolución de átomos a moléculas ha terminado, sobre todo en aquellos planetas fríos que se encuentran lejos del Sol. En la Tierra, debido a su temperatura intermedia, existen grandes variedades de moléculas de todo tipo lo que permite analizar su evolución natural. Las moléculas más simples son las moléculas diatómicas que se componen de dos átomos iguales, moléculas homo-nucleares (Figura 2.5).

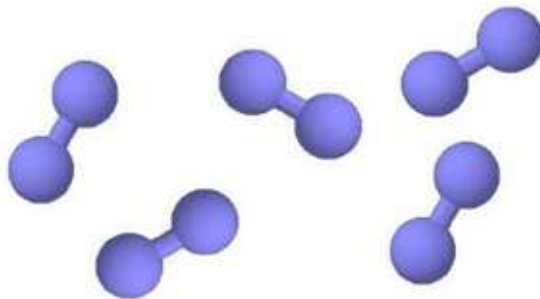


Figura 2.5. Moléculas diatómicas homo-nucleares de nitrógeno que se mantiene en fase gas a condiciones normales. (Adaptada de imágenes libres en el internet).

O formadas con átomos diferentes que son moléculas hetero-nucleares. Ver Figura 2.6. Estas moléculas se originan cuando los átomos solitarios chocan o simplemente se unen de manera apropiada para mantener una alta estabilidad, o sea, se requiere buena combinación entre las energías cinética y potencial en este sistema azaroso.

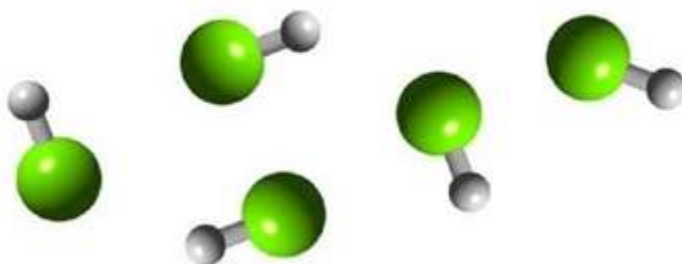


Figura 2.6. Moléculas diatómicas hetero-nucleares de ácido clorhídrico gaseoso (HCl), las esferas más grandes por obviedad representan al átomo de cloro. Esta molécula se disuelve completamente en soluciones acuosas por su alta polaridad. (Adaptada de imágenes libres en el internet).

En realidad, la imagen de dos átomos unidos formando la molécula diatómica muestra el traslape de dos orbitales atómicos tipo *s* (esféricos) como en el hidrógeno molecular (H_2) un orbital atómico tipo *s* con un orbital *p* (en forma de mancuernas) en el cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico (HCl), o bien; dos orbitales *p* enlazados en las moléculas diatómicas O_2 , Cl_2 , N_2 , I_2 , y Br_2 (oxígeno, cloro, nitrógeno, hidrógeno, iodo y bromo) entre otras asociaciones. En todos estos casos se forman enlaces covalentes donde cada átomo no metálico que participa aporta el mismo número de electrones para completar electrónicamente su capa de valencia de acuerdo con la regla del octeto. Enseguida se presenta la imagen simple y aproximada de la formación de la molécula diatómica homogénea; las flechas delgadas indican la trayectoria momentánea de los electrones que deben estar girando en sentido contrario en torno a su eje de rotación en la situación natural de tolerancia entre ellos.

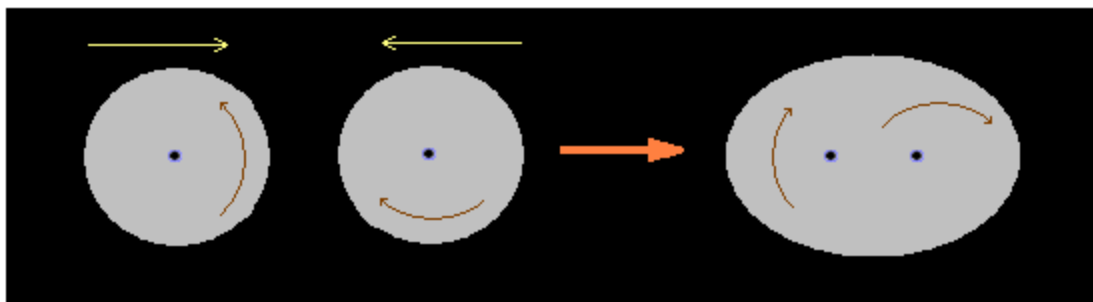


Figura 2.7. Formación de la molécula diatómica H_2 a partir del traslape de dos orbitales esféricos tipo s ; uno por cada átomo de hidrógeno. (Original del autor).

En las imágenes de la Figura 2.17, los electrones aparentan tener movimientos en un plano alrededor de los protones lo cual no es así. Los átomos son lo más parecidos a esferas precisamente por el movimiento espontáneo de los electrones en todo el volumen del átomo abarcando las tres dimensiones del espacio.

A medida que la temperatura de las estrellas va disminuyendo, nuevas moléculas se van originando a partir de los átomos iniciales; hidrógeno, carbono, nitrógeno y el oxígeno que son los componentes básicos del universo y por consiguiente la interacción de estos diferentes tipos de átomos es relativamente grande.

Estos átomos forman enlaces normales usando orbitales sencillos, comúnmente s y p , o enlaces con orbitales híbridos que es la combinación de orbitales s , p y d con un electrón para intercambiar en cada uno de esos orbitales. Respecto a los orbitales p y d , estos pueden involucrar más de un orbital en el enlace formado entre átomos iguales o diferentes. Como ejemplos se tienen los siguientes orbitales hibridados; sp , sp^3 y spd^2 , mismos que se analizarán con detalle en un capítulo posterior. Un ejemplo sencillo es la aparición de grupos metino ($=CH$) que consiste en un átomo de carbono enlazado con un enlace doble y dos enlaces simples, uno de ellos está unido a un hidrógeno. En la Figura 2.8 se muestra la molécula orgánica de cuatro carbonos con dos grupos metino y dos orbitales moleculares localizados alrededor de los enlaces dobles $C=C$.



Figura 2.8. Grupos metino y orbitales moleculares localizados en la molécula relativamente pequeña del 1,3-butadieno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$). (Imagen adaptada de J. Autschbach, 2012).

Otra molécula que se ha detectado en el espacio es el cianógeno (NC-CN), que tiene dos enlaces triples entre el nitrógeno y el carbono y un enlace sencillo que une los dos carbonos. Este compuesto puede dar origen al cianuro de hidrógeno (HCN) por su gran semejanza con uno de los brazos del cianógeno. Es muy probable que otro ácido orgánico corto se puede formar en las estrellas frías es el ácido ciánico (HOCN) que es líquido a condiciones normales y tiende a descomponerse en solución acuosa. En los ejemplos anteriores, el carbono usa cuatro orbitales, el nitrógeno mantiene tres orbitales y el oxígeno despliega dos orbitales, un orbital para cada enlace. Todos estos orbitales están hibridados, es decir, son orbitales híbridos. La configuración electrónica de cada átomo después de la hibridación también se verá con detalle en el Capítulo 4.

A l combinarse un átomo de hidrógeno con un átomo de oxígeno se forma un grupo hidroxilo (HO^-) que es un ion negativo muy activo que en el espacio puede llegar a ser permanente por la alta dispersión de átomos. Si este ion se liga a un átomo de hidrógeno se forma la molécula de agua (H_2O) compuesta por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno colocados en un mismo plano espacial. Esta molécula tan importante para la vida en nuestro planeta presenta carga eléctrica positiva en cada extremo y asociada al hidrógeno y carga negativa asociada al oxígeno, lo que hace que las moléculas de agua tiendan a atraerse entre sí debido a las cargas opuestas y a temperatura ambiente formar un enjambre estrecho para dar como resultado un líquido muy preciado. Un grupo de moléculas de agua se esquematiza en la Figura 2.9.

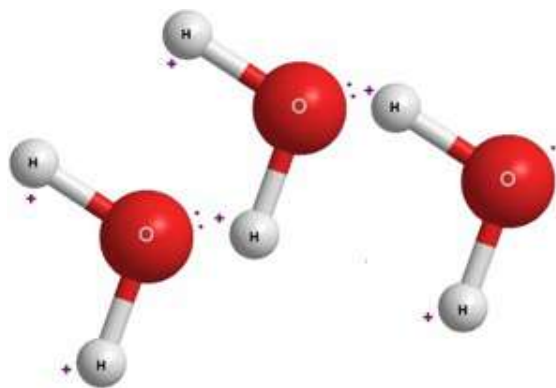


Figura 2.9. La unión de dos átomos de hidrógeno (H) y un átomo de oxígeno (O) en estructura plana, forman la molécula de agua. (Adaptada de imágenes libres en el internet).

Otras moléculas que nos son familiares o cotidianas como aquellas del agua, han sido detectadas en varios cuerpos celestes como la molécula formada por tres átomos de hidrógeno unidos cada uno a un orbital híbrido de un átomo de nitrógeno para generar la molécula del amoníaco (Figura 2.9), que a temperatura ambiente es un gas incoloro con fórmula química NH_3 y que tiene como propiedad física importante que es muy soluble en agua.

Cuando el nitrógeno se excita presenta hibridación sp^3 en su capa electrónica L con la combinación de los cuatro orbitales; tres p y uno tipo s , y formando solo tres enlaces porque el orbital $2p_x$ se encuentra lleno mientras los orbitales $2s$, $2p_y$ y $2p_z$ están disponibles para acomodar cada uno un electrón; $2s^1 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. El nitrógeno como parte fundamental del amoníaco tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia con sus orbitales totalmente llenos los cuales se acomodan en una estructura piramidal a causa de la repulsión que se mantiene entre esos pares electrónicos que se orientan de manera natural hacia los vértices de un tetraedro (ver Figura 2.10). En esta molécula existe un par electrónico solitario en uno de los vértices del tetraedro que presenta simetría C_{3v} con tres caras imaginarias. Estos temas en particular; hibridación electrónica y simetría molecular, se analizarán en los siguientes capítulos.

Se añade que en disolución acuosa el amoníaco se puede comportar como base al separarse de la molécula el ion NH_4^+ , en esta reestructuración se mantienen los átomos de hidrógeno en tres vértices del tetraedro.

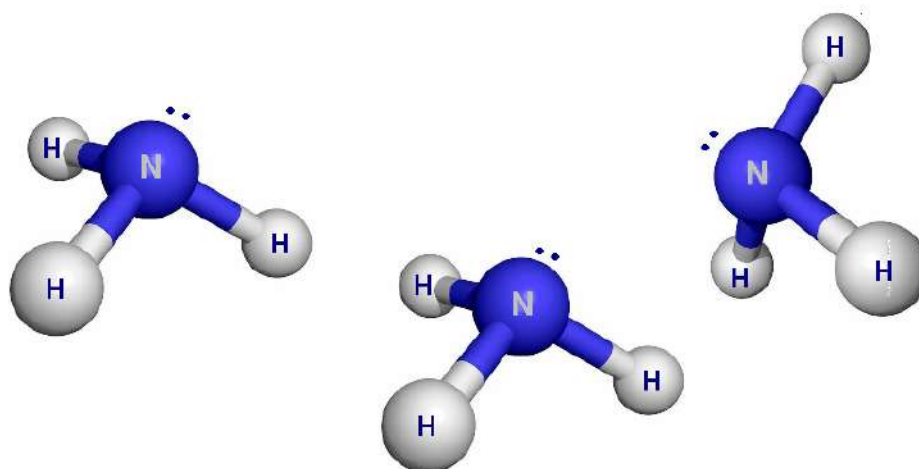


Figura 2.10. La unión de tres átomos de hidrógeno y un átomo de nitrógeno en estructura tetraédrica, dan como consecuencia la molécula gaseosa de amoniaco.

(Adaptada de imágenes libres en el internet).

La Figura 2.10 intenta representar el gas amoniaco cuyo momento dipolar es menor al del agua lo que se traduce en que las cargas del nitrógeno y del hidrógeno son muy parecidas. Lo contrario sucede en el agua donde las cargas entre el oxígeno y el hidrógeno son suficientemente diferentes (mayor en el oxígeno) para formar la atracción estable entre las moléculas y producir un líquido beneficioso.

Otras moléculas orgánicas cortas entre cuatro y nueve átomos; aldehídos, cetonas y alcoholes, han sido detectadas en el espacio sideral, precisamente usando técnicas espectroscópicas. Un caso concreto es la detección del éter dimetilico ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$) en el polvo que constituye un disco o anillo planetario semejante a los que tiene saturno y urano. Ese compuesto lo mismo que el formiato de metilo ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), detectados ambos en condiciones similares son eslabones en la formación de moléculas orgánicas mayores (Duvernay y col., 2010).

Con el enfriamiento de las estrellas y otros cuerpos espaciales al pasar por cada etapa evolutiva del universo, aumentó la posibilidad de formarse moléculas orgánicas e inorgánicas tan grandes como los carburos metálicos de naturaleza cristalina. Aquí se debe considerar al polvo cósmico a diferentes condiciones de presión y temperatura, en realidad y sin ambages, la verdadera fábrica de moléculas de diversos tipos y tamaños.

A últimas fechas se han observado en el espacio celeste por azar o por casualidad, moléculas que estuvieron “desaparecidas” por la razón que se detectaron primeramente en los laboratorios científicos desde hace varios años. Un ejemplo curioso ya que también se descubrió hace más de veinte años por mera casualidad, es la molécula esférica de sesenta carbonos denominada como fullereno en honor a su descubridor. Otras características acerca de esta molécula, sobre todo sus elementos simétricos, se abordan más adelante.

Zabula y colaboradores (2018), resolvieron el misterio sobre la estructura del coranuleno (Figura 2.11a) cuya existencia ya había sido mencionada por otros reportes científicos desde hace sesenta años y encontraron que es un compuesto aromático poli-cíclico no planar y que teóricamente es $1/3$ de la estructura del fullereno (C_{60}); o sea una molécula compuesta de veinte carbonos coronada con diez hidrógenos ($C_{20}H_{10}$), tal como si fuera un fragmento de la estructura esférica y donde el grupo de carbonos corresponde a los ciclos amarillos señalados en el fullereno, de acuerdo con la Figura 2.11b. En estas moléculas hay cinco anillos hexagonales por cada anillo pentagonal, los anillos formados por la unión de seis carbonos son del tipo aromático ya que presentan dos enlaces dobles y cuatro enlaces sencillos entre sus carbonos.

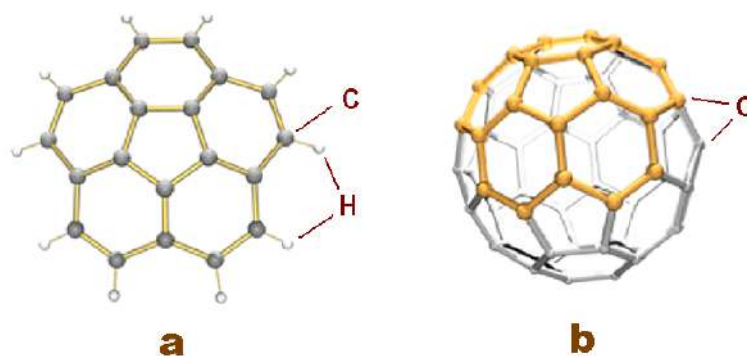


Figura 2.11. Vista de frente de la molécula de corannuleno (a) y su acoplamiento en el fullereno (b).
(Imágenes adaptadas de Zabula y colaboradores, 2018).

No sería nada extraño que esta molécula curvada, cóncava o convexa según su función o acoplamiento, es un precursor en la formación del fullereno y que por esta misma razón también se encuentre escondida en las partículas de polvo estelar, o quizá ya se ha detectado su existencia en el espacio, sin la misma importancia que se da a la esfera de carbono o a nanotubos de este mismo elemento.

En los inicios de la Tierra y por las condiciones existentes, se formaron moléculas más complejas y variadas que ya contenían grupos -OH, metales alcalinos y metales alcalino-térreos que son los grupos 1 y 2 en la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, además de azufre (S) y nitrógeno (N). Aquellas moléculas que contienen oxígeno suelen ser ácidos, aldehídos y cetonas, las que contienen azufre pueden ser mercaptanos (-C-S-H) u órgano-sulfurados (-C-S-C-), y el nitrógeno se encuentra inserto en moléculas interesantes como las aminas (-NH₂) lo mismo que en amidas (-CONH₂).

En los párrafos anteriores se han clasificado las moléculas en orgánicas e inorgánicas, donde tal separación se basa en la manera que están unidos los átomos y el tipo de enlaces involucrados. Respecto a las moléculas inorgánicas, son muy estables porque no arden merced a los enlaces fuertes que se originan entre un átomo metálico y átomos no metálicos y un ejemplo característico es el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). El carbono es la base para la formación de moléculas orgánicas cuando este se une a átomos no metálicos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros. En este caso son moléculas inestables ya que pueden arder con cierta facilidad al ponerse en contacto con aire bajo temperatura elevada, o inclusive temperaturas moderadamente altas, vale decir que el hexil-mercaptano (C₆H₁₁-SH) es un ejemplo típico de esta categoría de moléculas. Se debe añadir que, en ausencia de aire y con temperatura elevada, preferentemente en atmósfera de nitrógeno, las moléculas orgánicas se carbonizan mediante un proceso de pirólisis dando como resultado estructuras sólidas de carbono solo.

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

Las moléculas inorgánicas más comunes son aquellas que se forman de la unión de un metal con un elemento no metálico. Consideremos que la mayoría de los elementos químicos son metálicos y ocupan la parte izquierda de la tabla periódica a excepción del hidrógeno, el elemento fundamental.

La fórmula química del nitruro de litio no se escribe igual que la del amoníaco (NH₃), no es NLi₃. Esto se debe a las reglas impuestas por organismos internacionales y principalmente por las grandes diferencias en propiedades, estado químico, estructura y combinación de grupos o familias en la Tabla Periódica. El amoníaco entra en la categoría de hidruros no metálicos cuya

nomenclatura es igual a los hidruros metálicos como el hidruro de aluminio; AlH_3 . En los ácidos, el hidrógeno es el catión y va primero al escribirlos. Ejemplo: ácido sulfúrico; H_2SO_4 .

Con respecto a las sales inorgánicas, las fórmulas químicas se escriben poniendo el número de átomos del metal que es el catión (n) seguido del número de aniones (m), así;



Para nombrar estos compuestos, se invierten los términos. Como ejemplos se presentan los siguientes: nitrato de litio; LiNO_3 y fosfato de calcio; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. De tal manera que el nitrato de litio se debe escribir de la siguiente manera; Li_3N .

La serie de moléculas inorgánicas es muy extensa ya que existen moléculas diversas; aquellas que mantienen el enlace de dos metales diferentes o bien las que conllevan la unión de dos no-metales de las cuales se pueden dar como ejemplos; el dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y el fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), respectivamente.

El ion positivo NH_4^+ se forma cuando un protón que es un átomo de hidrógeno con carácter positivo se enlaza al par de electrones en uno de los vértices de la molécula tetraédrica de amoníaco (Figura 2.12). Como conclusión preliminar, el catión de moléculas inorgánicas no necesariamente debe estar asociado a un átomo metálico, de acuerdo con este último ejemplo.

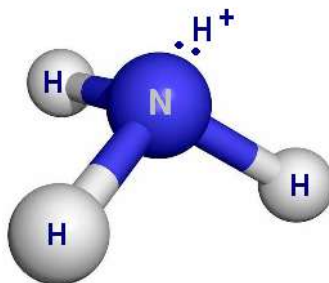


Figura 2.12. Esquema del ion NH_4^+ que mantiene la simetría tetraédrica original en la molécula de amoníaco. (Adaptada de imagenes libres en el internet).

Estas sales inorgánicas de amonio son muy solubles en agua y se obtiene un ácido débil que se puede aplicar como un desinfectante. A temperaturas moderadas, alrededor de 250°C , se descomponen en amoníaco, vapor de agua y gases que pueden ser tóxicos como el sulfuro de hidrógeno o el ácido clorhídrico.

La variedad de compuestos se extiende a las sales iónicas; (sulfato de potasio, K_2SO_4), ácidos minerales; (ácido fosfórico, H_3PO_4), anhídridos; (anhídrido maleico, $C_2H_2(CO)_2O$) e hidróxidos; (hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$).

Comentarios sobre las moléculas orgánicas

Para analizar la nomenclatura de las moléculas orgánicas se requiere un capítulo completo, el cual está fuera del alcance de esta obra, así que, solo se dan comentarios, características y hasta propiedades de ciertas clases de moléculas orgánicas.

Las moléculas orgánicas son con mucho las más abundantes en la naturaleza y su característica principal es la estructura ensamblada principalmente con átomos de carbono y de hidrógeno. Pueden ser muy simples o bastante complejas, estas suelen presentarse como gases, líquidos y sólidos, lo que depende en gran parte de su tamaño, indicando que sus características y aplicaciones son muy diversas.

Con respecto a las moléculas orgánicas más simples se vale decir que son gases a condiciones normales ($25^\circ C$ y 1 atm) y que las contiene el gas natural como fuente práctica. Un ejemplo típico es el butano normal o n-butano con fórmula química C_4H_{10} , cuatro carbonos unidos en línea recta y diez enlaces sencillos de hidrógeno. La siguiente molécula con un carbono más en su estructura orgánica, es el n-pentano (C_5H_{12}) el cual tiene dos grupos $-CH_3$ y tres grupos $-C(H_2)-$. Sin embargo, el isopentano aunque su fórmula química es la misma que el n-pentano, presenta tres grupos $-CH_3$, un metileno ($-CH_2-$), y un metino simple ($-C(H)-$). Esta aparente pequeña diferencia es suficiente para identificar por separado cada molécula usando la técnica espectroscópica apropiada.

En la clase de moléculas orgánicas líquidas, están las moléculas más pequeñas que conforman la gasolina (el n-heptano como ejemplo; C_7H_{16}). Este último ejemplo, cuenta con dos grupos $-CH_3$ y cinco grupos $-C(H_2)-$, este mayor número de grupos $-C(H_2)-$ con respecto al butano o al pentano, implica mejor señal en el heptano usando alguna de las técnicas de la espectroscopia molecular.

En la gasolina, y sobre todo en la turbosina hay moléculas de mayor peso molecular con anillos aromáticos que se forman con seis enlaces $-C(H)-$ donde la molécula más simple y que es base de este tipo de moléculas es el benceno (C_6H_6) con peso molecular de 78.1 g/mol, cuya estructura y elementos simétricos tan interesantes se abordaran más adelante.

La siguiente molécula aromática con un anillo más es la naftalina ($C_{10}H_8$) con masa molecular de 128.1 g/mol, los dos anillos aromáticos se unen al compartir dos carbonos donde cada uno por simpleza mantiene un enlace doble $C=C$ y dos sencillos $C-C$, aunque en realidad los electrones en orbitales p se encuentran deslocalizados y recorren los anillos formando en realidad donas electrónicas. La siguiente molécula de las aromáticas o arenos es el antraceno $C_{14}H_{10}$ con masa molecular de 178.2 g/mol. Después del naftaleno, al agregar un anillo de carbonos a la molécula aromática, la masa molecular aumenta en 50 g/mol o sea, el peso de cuatro carbonos y dos hidrógenos ($4 \times 12 + 2$). Los compuestos aromáticos tienen características muy especiales y usos importantes y se tiene como ejemplo que la molécula de solo tres anillos aromáticos (Figura 2.13) es muy versátil y es la base de insecticidas, colorantes y conservadores de alimentos entre otros usos.

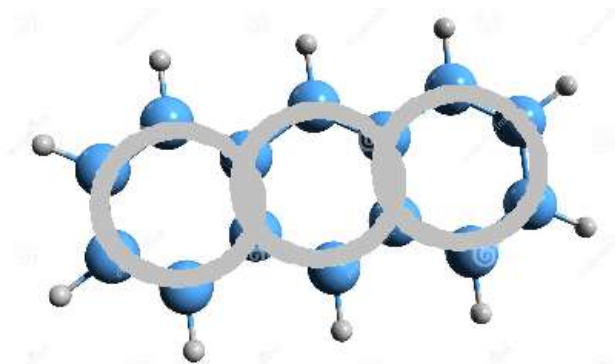


Figura 2.13. Estructura de la molécula aromática del antraceno (●=carbonos, ●=hidrógenos). Los círculos grises simulan el flujo de electrones en la dona que envuelve cada anillo aromático. (Adaptada de imágenes libres en el internet).

Cuando un átomo metálico, o más de uno de estos átomos iguales o diferentes, se encuentran unidos a la estructura orgánica a través de sus átomos de carbono, se trata de *compuestos organometálicos* con sus propias características, propiedades y usos. La unión del metal con la parte orgánica se hace a través de un enlace covalente cuando se intercambia un par de electrones. Un ejemplo interesante es el Hexa-metil-di-silazido o identificado por sus siglas como HMDS (Figura 2.14). Este compuesto se puede considerar organometálico ya que los átomos de silicio además de unirse con un átomo de nitrógeno, cada uno de estos también se une con dos átomos de carbono, en los enlaces $Si-C$ cada átomo aporta un electrón p para formar el enlace covalente.

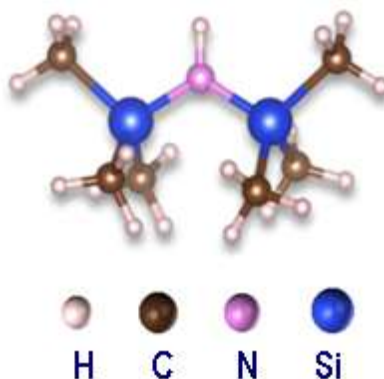


Figura 2.14. Estructura de un compuesto organometálico, en este caso contiene dos átomos metálicos iguales incrustados en la estructura orgánica. (Imagen adaptada de Zhang y col., 2022).

A las agrupaciones entre iones y/o moléculas dispuestas alrededor o enlazadas a un ion metálico se les conoce como *complejos de coordinación* y presentan propiedades físicas y químicas muy especiales.

En los complejos de coordinación el ion metálico puede estar ligado a la molécula orgánica a un grupo de átomos, o a aniones (iones negativos). Estos grupos se coordinan al catión mediante un enlace iónico, que consiste en el intercambio de un par de electrones que puede pertenecer a la parte de la molécula orgánica.

Lo más común de estas estructuras es encontrarlas como sólidos cristalinos y muchas veces presentan un cierto color que sirve para identificarlos como cristales a simple vista e inclusive para separar un compuesto de otro por su color característico.

Un ejemplo perteneciente a este grupo de moléculas orgánicas es el Hexa-metil-di-silazido de litio (Figura 2.15), un derivado del HMDS que se obtiene al reaccionar este compuesto con el hidróxido de litio (LiOH) ya que de acuerdo con Zhang y colaboradores (2022) el hidrógeno enlazado al nitrógeno puede ser intercambiado por el ion positivo de un átomo metálico con el fin de preparar aditivos de celdas electrolíticas.

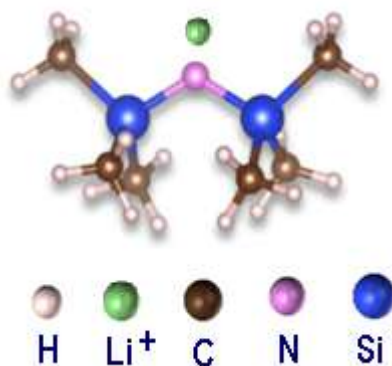


Figura 2.15. Complejo de coordinación; la molécula orgánica se coordina con un átomo metálico, en este caso particular es un átomo de litio. El tamaño de los cinco átomos debajo de la molécula orgánica es muy aproximado. (Imagen adaptada de Zhang y col., 2022).

Hay un tipo de moléculas que exactamente no se encuadran en las dos series anteriores ya que los átomos metálicos no se enlazan directamente con átomos de carbono o que el átomo metálico no está presente como ion positivo. Sin embargo, la molécula orgánica que es compleja debe tener una parte o más partes orgánicas para que pueda ser definida de esa manera.

Un ejemplo es el dialquil-di-tiofosfato de cinc (ZDDP por sus siglas en inglés) cuya fórmula química y estructura se nota compleja (Figura 2.16) ya que los alquilos R_i pueden variar en tamaño y número de carbonos, donde R_a puede ser $-C_7H_{15}$, tal como lo sugieren Huang y colaboradores (2023) en su estudio donde hicieron reaccionar este compuesto híbrido con un metal para modificar sus propiedades lubricantes.

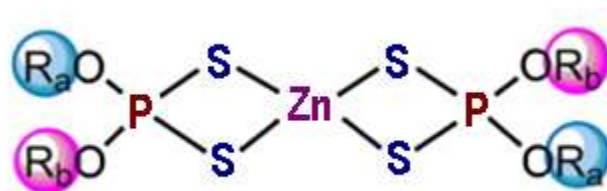


Figura 2.16. Estructura de un complejo de coordinación con un átomo metálico de cinc. (Imagen adaptada de Huang y col., 2023).

Tal como se mencionó en el anterior párrafo, esta molécula es el aditivo más usado en los aceites para motor por inferir mejor lubricación, menor desgaste en el motor y mejor resistencia a la oxidación de las partes metálicas.

Estructura cristalina y propiedades particulares o intrínsecas

La estructura cristalina es la forma sólida que muestra el orden y el empaquetamiento de los átomos, moléculas, o iones en un material. Los cristales ofrecen un empaquetamiento con patrones de repetición que se extienden simétricamente en las tres dimensiones del espacio. La porción mínima y repetitiva del cristal que contiene todas las características y propiedades del cristal se llama *celda unitaria*.

Los carburos metálicos son compuestos cristalinos que se forman a partir de la unión entre el carbono y un metal M más electropositivo que el mismo carbono para dar compuestos inorgánicos del tipo M_xC_y que se ejemplifican en la Figura 2.17 donde se muestran sus celdas unitarias. Ya sea con simetría cúbica centrada en la cara, con ejes del mismo tamaño y ángulos de 90° . La otra estructura es ortorrómbica centrada en las caras con al menos dos ejes desiguales, donde todos los ángulos son rectos.

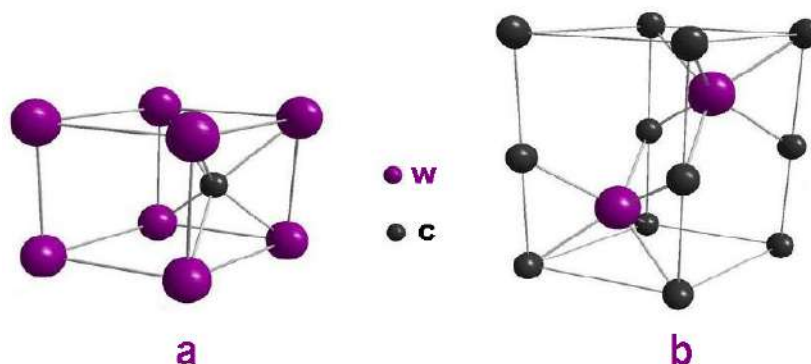


Figura 2.17. Dos estructuras polimorfas de carburo de wolframio (W), molécula inorgánica sin hidrógeno compuesta con átomos metálicos y carbono (C).

Las celdas unitarias para los carburos de wolframio en la Figura 2.17 representan aproximadamente las simetrías cristalinas cúbica centrada en la cara (a) y tetragonal, (b). Lo anterior de acuerdo con la clasificación de Redes de Bravais. Al reaccionar los carburos metálicos con el agua se descomponen en hidrocarburos cortos, dando metano (CH_4) y acetileno (C_2H_2) por ejemplo, e inclusive moléculas un poco más grandes.

En este tema y a partir de este párrafo se analizan materiales cristalinos basados mayormente en el litio así que, a manera de introducción, se darán algunas características del grupo de los elementos alcalinos al que pertenece el litio. Estos elementos tienen un solo electrón en su capa externa, que es la capa de valencia, cuando uno de estos metales forma

un catión con la pérdida no permanente de un electrón se produce un aumento de carga nuclear efectiva y consecuentemente la disminución de tamaño del átomo en cuestión.

En las gráficas de la Figura 2.18 se muestra la disminución de tamaño del átomo en los elementos alcalinos al ionizarse y formar un mono-catión, cabe decir que algo semejante sucede a los elementos alcalinotérreos al perder los dos electrones externos.

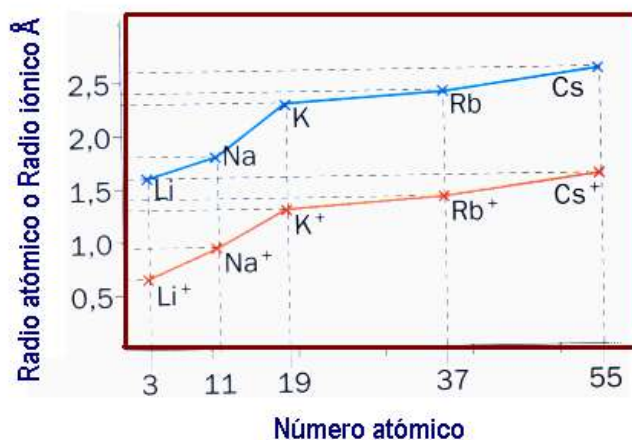


Figura 2.18. Reducción del tamaño de los átomos en los primeros cinco elementos alcalinos.

(Gráfica adaptada de imágenes libres del internet).

La gráfica predice que el átomo de litio al ionizarse disminuye de tamaño muy aproximadamente a un tercio de su tamaño original, al pasar de 1.67 a 0.54 Å, un poco mayor que el tamaño del átomo de hidrógeno y un poco menos que el tamaño del átomo de nitrógeno.

Un ejemplo peculiar es la unión del flúor con el litio, los elementos extremos en la Tabla Elemental de acuerdo con su electronegatividad. Estos forman la sal cristalina iónica de un aparente color blanco con simetría cúbica ya que presenta seis caras cuadradas, sus ejes con las mismas dimensiones y todos sus ángulos de 90°. (ver Figura 2.19).

El compuesto resultante llamado fluoruro de litio (LiF) presenta importantes características; transmite la radiación ultravioleta con más eficiencia que ninguna otra sustancia conocida, propiedad inherente que es aplicada en la optoelectrónica. Este interesante compuesto se usa específicamente como materia prima en la fabricación de lentes ópticas, aunque se puede añadir que otros compuestos de litio tienen propiedades similares. Otra propiedad que puede presentar gran ventaja en un proceso de separación o de purificación es su baja solubilidad en

agua. Este compuesto inorgánico es como la combinación de dos notas musicales extremas; el más bajo oscilante y el tenor más agudo, un dúo vibrante con armonía agradable.

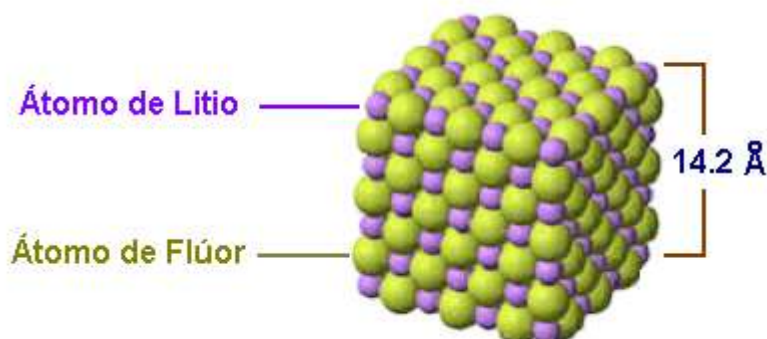


Figura 2.19. Sistema cristalino con simetría cúbica del fluoruro de litio.

(Imagen adaptada de De Angelis y col., 2024).

Esta sal de litio también se usa como aditivo en el fluorizado del electrolito en las baterías metálicas debido a que forma la interfase aniónica estable. Sin embargo, se sabe que provoca disminución en la conductividad iónica del electrolito y por esta razón se ha optado por usar compuestos complejos como los heterocíclicos fluorados a pesar de que su manejo es más complicado; o bien, se recomienda el uso de otras sales inorgánicas como el nitrato de cesio, CsNO_3 (Rahman y col., 2023)

Es necesario señalar que estos cristales son estables cuando están formados con la misma cantidad de átomos de litio y de flúor, que es lo más común mantener la relación Li/F, igual a 1.0. Según De Angelis y colaboradores (2024), este compuesto de litio es o se vuelve inestable bajo dos condiciones: i) cuando existe vacancias de al menos un 10% de átomos de litio en la red de cristal, ii) o cuando se tiene un 10% de átomos de litio en sitios intersticiales en la red cristalina y que puede reflejarse como un excedente importante de átomos pequeños (Figura 2.20). Los tres diferentes sistemas cristalinos que se presentan en realidad son superceldas cúbicas que mantienen las mismas dimensiones, cada lado mide 14.2 Å. Se usan las superceldas para mejorar la percepción de los defectos en el cristal, las dimensiones de la verdadera celda unitaria son $a = b = c = 4.08 \text{ Å}$ (De Angelis y col., 2024) y corresponde de manera aproximada y sorprendentemente a la longitud de dos átomos de litio y uno de flúor, colocado el átomo de flúor en medio de los dos átomos de litio ya que estos átomos en su estado libre o basal tienen un diámetro cinético de 0.84 y $1.67 \times 2 \text{ Å}$, respectivamente. Esta

información indica que la celda unitaria de este material cristalino está conformada por cuatro átomos de litio y cuatro átomos de flúor apilados y colocados alternativamente formando un cubo pequeño.

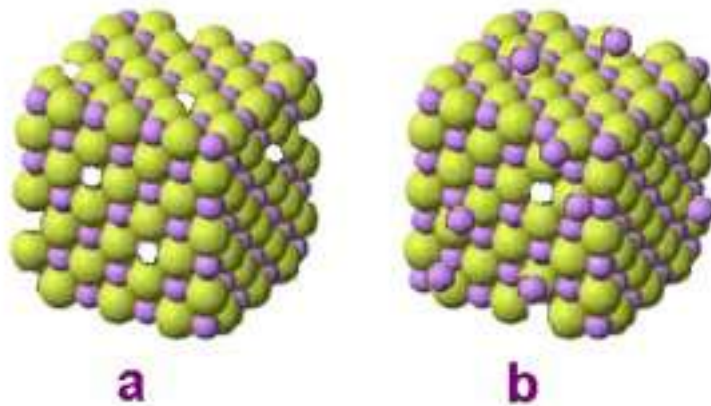


Figura 2.20. (a) Vacancias de átomos de Li en la red cristalina del LiF. (b) Átomos de Li en intersticios de la estructura cúbica. (Imágenes adaptadas de estructuras sugeridas por De Angelis y col., 2024).

El nitruro de litio, Li_3N , es una sal de color entre rojo y rosa, compuesta por dos capas diferentes de átomos y formando la red hexagonal semejante a la que presenta el grafito (Figura 2.21), aunque sus propiedades físicas y químicas son diferentes.

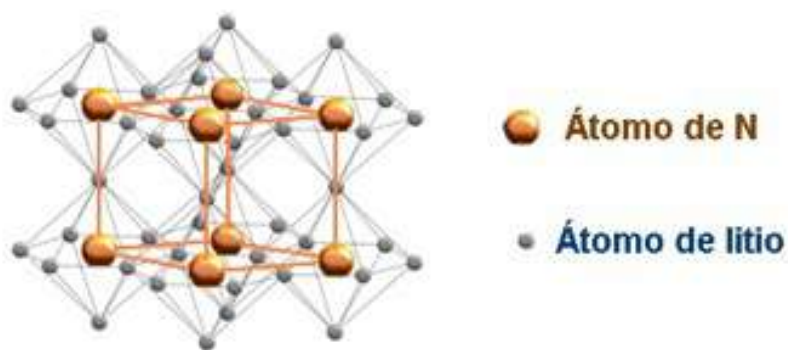


Figura 2.21. En la celda unitaria del Li_3N , los átomos de colocan exageradamente separados para apreciar las capas formadas por estos y la estructura cúbica generada por los átomos de nitrógeno. (Figura adaptada de imágenes libres del internet).

Como se observa en la estructura del nitruro de litio, los átomos de nitrógeno (átomos más grandes) forman la red cúbica. La otra capa está formada solamente por átomos de litio en disposición octaédrica que resultan ser capas poco densas.

Muchas sales de litio, que también presentan simetría cristalina, han llegado a ser muy importantes ya sea por sus aplicaciones o por diversos intereses. El cloruro de litio (LiCl) y el cloruro de magnesio (MgCl_2), después del cloruro de sodio (NaCl), son las principales sales presentes en el agua de los lagos salados. Las moléculas más pequeñas del cloruro de litio se separan de la salmuera de manera más eficiente mediante un proceso que combina la concentración de sales por evaporación solar seguido de la nanofiltración usando membranas poliméricas (Zhang y col., 2024). Este proceso así descrito, constituye la extracción directa y efectiva de litio en salmuera.

La estructura cúbica de los cristales de LiCl (Figura 2.22) es similar a la que presenta el fluoruro de litio (LiF) y como característica añadida, cada seis átomos de Li lo mismo que cada seis átomos de Cl , cuatro en el mismo plano, uno arriba y otro abajo, se acomodan perfectamente con la simetría de un prisma octaédrico.

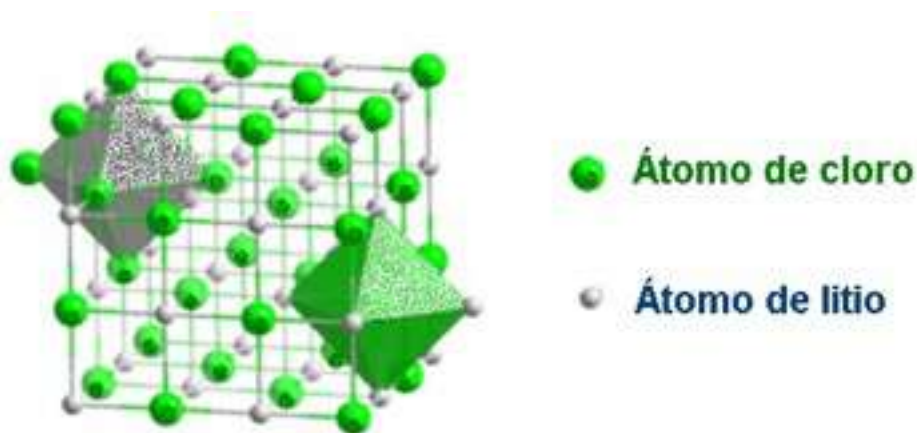


Figura 2.22. En la celda unitaria del LiCl se aprecian los poliedros formados por los átomos de cloro y simultáneamente por los átomos de litio. (Figura adaptada de imágenes libres del internet).

Varios electrolitos en el estado sólido, propiamente en forma de cristales, presentan alta conductividad iónica que los posibilita para reemplazar electrolitos líquidos e inclusive para evitar el uso de membranas poliméricas que sirven como separadores orgánicos. Estos

dispositivos alternos son parte muy importante en el desarrollo de baterías sólidas sobre todo las de litio. De estos sólidos cristalinos resaltan como excelentes electrolitos aquellos que están estructurados en forma de redes ordenadas como es el caso del conductor iónico Li_2OHCl , anti-perovskita de Li-Cl con átomos de litio muy estables en la red cristalina (Gao y colaboradores, 2023), y que de acuerdo con la Figura 2.23 presenta simetría ortorrómbica que corresponde a cristales con dos caras cuadradas laterales y perpendicularmente entre estas, cuatro caras rectangulares. Estos cristales tienen dos grupos de ejes, a y b, ambos con dimensiones diferentes y todos los ángulos entre los ejes de 90° .

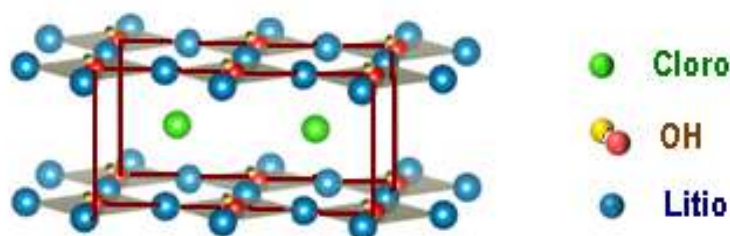


Figura 2.23. En la celda unitaria del Li_2OHCl la simetría ortorrómbica es definida por la unión simulada de los grupos OH en los vértices del cristal cuyo tamaño relativo en la imagen es aproximado.
(Estructura adaptada de Gao y col., 2023).

Sin duda que la simetría de sus elementos en los sólidos cristalinos, así como su orden en toda la estructura facilita no solo su identificación por difracción de rayos-x (DRX) y por otras técnicas espectroscópicas, sino también la definición de sus características físicas y químicas.

Todas las partículas que forman el átomo giran sobre su propio eje y puede ser en un sentido o en otro, de izquierda a derecha o viceversa por lo que se establece que hay dos tipos de giro o espín y por conveniencia se determinan dos valores; $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

Los electrones inmersos en un campo eléctrico se orientan al azar y esas orientaciones individuales no tiene ninguna influencia en la corriente eléctrica. Aquí se debe considerar que el giro electrónico genera un momento magnético cuyo signo depende de la orientación del giro del electrón.

Dentro de un campo magnético externo, los electrones solo se orientan de dos maneras; en el sentido del campo magnético aplicado o en sentido contrario, estos últimos con menos energía que los primeros. O sea, los electrones poseen diferente energía según la orientación del giro y para alinear el momento magnético de cada electrón en la dirección del campo magnético, y por consecuencia el sentido de cada giro, se debe proporcionar energía de alguna manera y esto es posible al irradiar los electrones con un haz de baja energía o amplia longitud de onda.

Un método simple y práctico para lograr esa polarización de los electrones es pasar corriente eléctrica a través de un material ferromagnético, que puede ser un cristal capaz de filtrar a los electrones de manera uniforme. Sin duda estas dos metodologías descritas someramente, son la base de importantes técnicas y procesos novedosos.

Uno de estos nuevos procesos es la espintrónica que usa dispositivos o sistemas que son sensibles a los electrones polarizados, o sea, electrones con el mismo valor de espín y energía individual. La combinación del material filtrante y el dispositivo espintrónico es muy importante y pueden desarrollar dos situaciones antagónicas; si sus campos magnéticos están alineados, la corriente eléctrica en el sistema pasa sin restricciones y con un alto nivel de energía. Si los campos no están alineados hay oposición a la corriente eléctrica y se da el fenómeno de la magneto-resistencia magna o gigante.

En resumen, los dispositivos "espintrónicos" son más rápidos, ofrecen mayor capacidad y disminuyen los requerimientos de energía que los dispositivos electrónicos tradicionales.

El desarrollo de semiconductores magnéticamente diluidos es otro de los objetivos actuales de la espintrónica por el potencial que presentan para manipular el espín y el magnetismo de los electrones lo que da la ventaja de fabricar mejores microchips que se usan en los dispositivos espintrónicos.

Especímenes policristalinos de $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ fueron preparados por el grupo científico de K. Zohu (2013) usando un método de estado sólido basado en la fundición por arco eléctrico.

Este material lo reportan como un nuevo semiconductor magnético diluido y que presenta su estructura semejante a la del superconductor basado en átomos de hierro (Fe) con simetría cristalina tetragonal e índice de Miller (122) que define la orientación de los cristales en este material. La celda unitaria de este nuevo material ferromagnético se presenta en la Figura 2.24,

la flecha emergiendo de un átomo de un átomo de bario (Ba) indica aproximadamente la orientación de los cristales en el material.

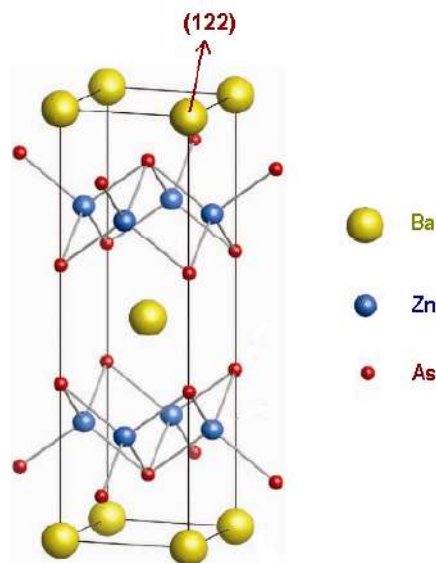


Figura 2.23. Estructura cristalina de $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ perteneciente al sistema tetragonal donde todos los ángulos entre ejes son de 90° y las dimensiones de los ejes a , b y c son diferentes.
(Estructura cristalina adaptada de Zhou y col., 2013).

Este grupo de investigadores reportó que el material exhibió un orden ferromagnético a la Temperatura Curie de 180 K (-93.15°C) que lo convierte en un semiconductor muy promisorio para el desarrollo de dispositivos funcionales multicapas, es decir, estructurados con capas de materiales magnéticos y alta sensibilidad magnética.

Los co-cristales son sólidos formados por dos compuestos químicos donde uno de ellos es un ingrediente farmacéutico cuya actividad se mejora bajo esta nueva presentación. El otro ingrediente es un formador o estabilizador, y ambos ingredientes diferentes entre sí. La celda unitaria del co-cristal se forma usando enlaces no covalentes.

El grupo de trabajo de A. J. Smith (2013), entre otros investigadores, aplicaron la novedosa estrategia ingenieril con el fin de sintetizar por primera vez un material compuesto de co-cristales iónicos donde se combina sal de litio y un anión orgánico.

En este desarrollo biofarmacéutico, el ingrediente activo es el litio el cual está rodeado por cuatro oxígenos y cada uno de ellos dirigido al vértice de un tetraedro. El grupo molecular

formador está compuesto por dos anillos nafténicos, uno hexagonal y otro pentagonal, colocados y ligados estos, en medio de cuatro tetraedros de litio (ver Figura 2.25).

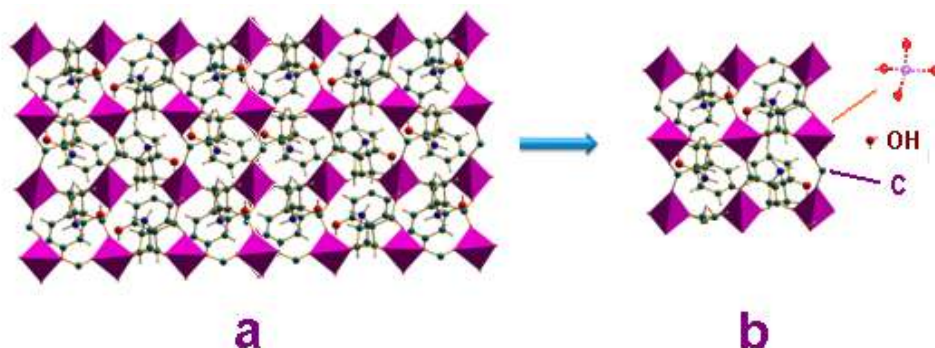


Figura 2.25. Co-cristal iónico Litio-bio-orgánico. (a) Parte del bio-cristal, (b) imagen de la celda unitaria del bio-cristal mostrando el grupo OH, un átomo de carbono y el tetraedro Li-O₄.

(Estructuras adaptadas de A. J. Smith, 2013).

La celda unitaria de la Figura 2.25b corresponde al sistema cristalino monoclinico donde las dimensiones de los tres ejes son diferentes, dos ángulos de 90° y el otro un poco mayor, es semejante a un cubo alargado y levemente distorsionado.

Este grupo de investigadores confirmaron la bioactividad y la eficiencia biológica del litio en esta asociación cristalina sin detectar algún efecto negativo y corroborando que los co-cristales con litio presentaron su fármaco-cinética comparable con la reportada para el carbonato de litio que está aprobado como droga para el control de padecimientos psiquiátricos y contra el desorden bipolar.

Nuevos materiales y la nanotecnología

Las estructuras micro-porosas como las arcillas y las zeolitas se han usado como adsorbentes moleculares o como catalizadores de reacciones químicas desde mediados del siglo veinte y se han sintetizado en diversas variantes a finales del siglo pasado, es decir, están presentes en la industria de la transformación desde antes de que aparecieran los llamados nanomateriales y en realidad todas estas estructuras pertenecen a esta nueva categoría de materiales.

Los nanomateriales se diseñan desde la escala nanométrica (algunos cuantos nanómetros) y se componen de partículas, grupos de átomos, iones, moléculas, así como estructuras cristalinas inclusive aquellas conteniendo poros, canales y cavidades, todos a la escala señalada.

Se puede notar que los materiales que se analizaron en las secciones anteriores de este capítulo también pertenecen a la enorme gama de materiales diseñados, modificados y usados a escalas de decenas de nanómetros y menos.

En función del número de dimensiones los nanomateriales se clasifican en tridimensionales, bidimensionales y unidimensionales y adicionalmente, aquellas nanopartículas que se consideran sin dimensiones de acuerdo con la Figura 2.26. Se debe aclarar que la anterior clasificación es la más básica ya que cada tipo de nanomaterial puede tener su propia clasificación.

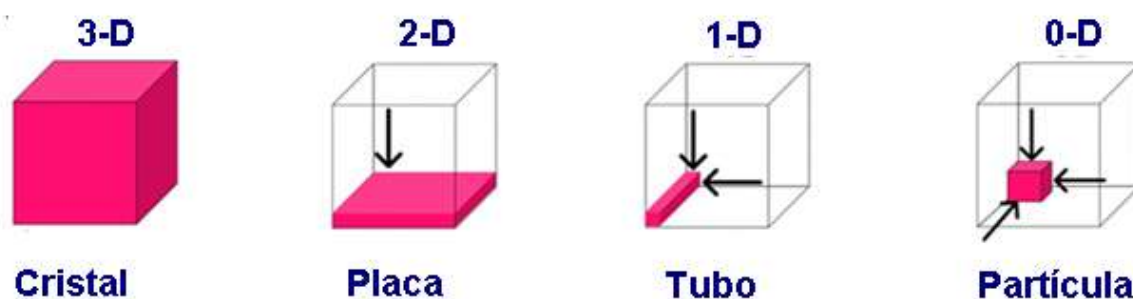


Figura 2.26. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones espaciales.

(Figuras adaptadas de imágenes libres en el internet).

En las tres dimensiones se tienen los nano-cristales y nanoestructurados como los fullerenos con al menos dos diferentes números de carbonos (Ver Figuras 2.24 y 2.11b). Para ejemplos de dos dimensiones se pueden mencionar las nano-capas (Ver Figura 2.11a) y nano-membranas. En esta clasificación se puede añadir al grafeno, material especial de carbono, y sus derivados.

En los materiales con una sola dimensión, se cuentan los nanotubos simples, los nanohilos de carbono y los nanotubos concéntricos o con múltiples capas. En la Figura 2.27 se muestra un nanotubo de carbono simple donde se simula la entrada y almacenaje de grandes moléculas orgánicas.

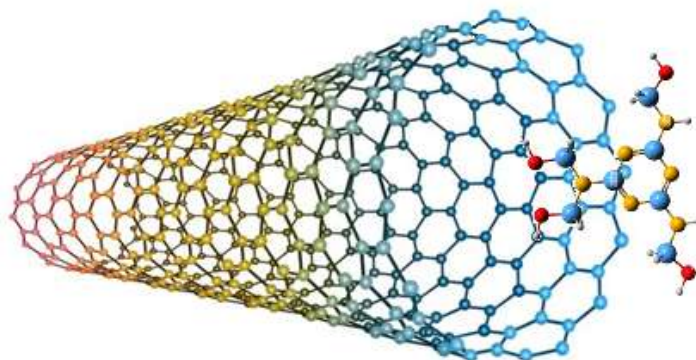


Figura 2.27. Un nanotubo de carbono y la absorción de moléculas orgánicas. (Ambas estructuras se tomaron de imágenes libres en el internet y se adaptaron a la presente figura).

En la serie de los nanomateriales sin dimensiones también se pueden relacionar los llamados puntos cuánticos formados por unos cuantos átomos y con propiedades muy especiales como la emisión fotónica con diferente longitud de onda o luz coloreada.

Es el grafeno sin duda uno de los nanomateriales más interesantes por sus propiedades estructurales y electrónicas y esto lo aprovecharon el grupo de Azpeitia (2021) para usarlo como ánodo y combinarlo con iones de litio y así mejorar el funcionamiento y estabilidad de las baterías de litio. Ellos intercalaron iones de litio entre las capas de grafito mediante la irradiación fotónica ($h\nu=136$ eV) sobre la película delgada de cloruro de litio (LiCl) extendida sobre el grafeno para promover la foto-disociación del cloro y la migración del litio entre los intersticios del grafeno. Así, los átomos de litio se intercalan entre el grafeno y la placa de iridio encima de la cual se formó inicialmente la película de grafeno tal como se muestra en la Figura 2.28.

Más que los fullerenos C_{60} , son los fuleroides A_3C_{60} , que son materiales híbridos, los que han encontrado un lugar especial en la búsqueda de superconductores con Temperatura Curie (T_C) suficientemente alta, se debe aclarar que por encima de la temperatura T_C un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo.

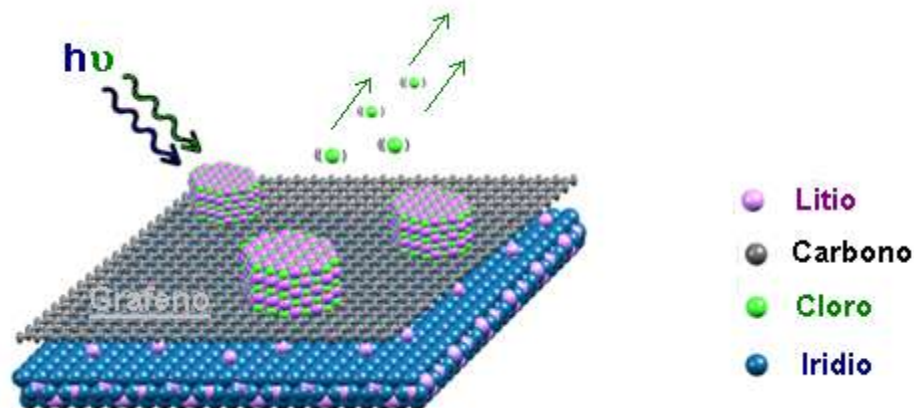


Figura 2.28. Esquema del proceso de intercalación del litio a través del grafeno por la foto-disociación del LiCl. (Imagen adaptada de Azpeitia y col., 2021).

Los fuleroides son materiales cristalinos principalmente con simetría cúbica centrada en la cara (fcc) formados por la unión de los icosaedros de C_{60} con átomos incrustados en una de las caras hexagonales de cada fullereno. Los átomos son de elementos alcalinos, principalmente de cesio y potasio; Ce_3C_{60} , K_3C_{60} y Na_2CeC_{60} entre otras combinaciones de acuerdo con Kasahara y col. (2017). Con más detalle, los bloques de fulerenos son aniones C_{60}^{3-} y cada catión del elemento alcalino se enlaza entre dos icosaedros (Shriver, Atkins y Langford, 1994). Por la carga iónica que presentan estos bloques se distorsionan levemente, y presentan un carácter isotrópico, es decir, macroestructuras homogéneas, ver Figura 2.29.

Se puede considerar que los nanomateriales como aquellos que se producen de manera intencional y bajo un objetivo específico para satisfacer características y propiedades especiales y únicas a nano-escalas bien definidas y sobre todo reguladas. Debido a la gran variedad en el tamaño, forma y composición de los nanomateriales, se prevé un avance exponencial en el desarrollo de la nanotecnología y sobre todo en su aplicación a nivel industrial.

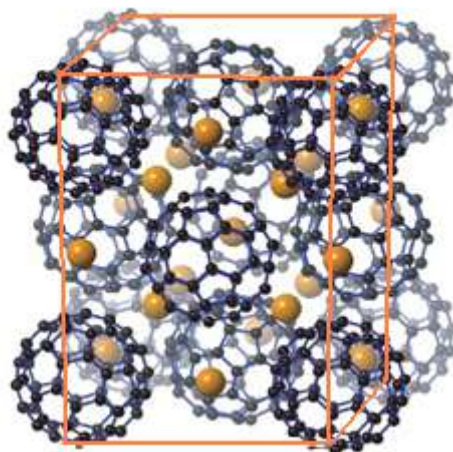


Figura 2.29. Estructura cristalina del material A_3C_{60} con simetría cúbica fcc donde A son los átomos alcalinos representados por las esferas color naranja. (Imagen adaptada de Kasahara y col., 2017).

Nota: En este capítulo no se describe la configuración electrónica completa de los diferentes elementos químicos señalados por la razón que ya se analizó ampliamente en una obra anterior (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2022), aunque la configuración de las primeras capas y subcapas electrónicas en átomos particulares se observa en un capítulo posterior o de manera necesaria cuando se analiza la hibridación de orbitales atómicos.

CAPÍTULO 3

La simetría de elementos en las técnicas espectroscópicas

Sin duda alguna, el orden y la periodicidad de elementos en los materiales e inclusive la belleza de las cosas u objetos dependen de su simetría. Varios fenómenos químicos y físicos ocurren o se revelan debido a estas propiedades en los materiales y sirven de base para implementar diversas técnicas de espectroscopia atómica o molecular. Cuando se tiene constancia y repetición de elementos en un material, las técnicas espectroscópicas pueden detectar, como ejemplos interesantes; las propiedades reticulares en cristales, evidenciar la simetría helicoidal en nanotubos de carbono, o se puede identificar y cuantificar de manera simple cualquier molécula orgánica cuando hay simetría y repetición en sus enlaces.

Este concepto aplicado a las moléculas abarca varios tipos de operaciones o movimientos siendo los más comunes los que se refieren a la rotación y/o traslación de un elemento o grupo de ellos o bien, imágenes reflejadas de elementos en espejos imaginarios que definen la simetría especular (Medina-Valtierra y Frausto-Reyes, 2005).

La simetría molecular es parte fundamental de la química que señala y predice propiedades muy importantes en las moléculas, cristales, películas delgadas, iones y otros materiales. En los átomos y moléculas, que son las especies objetivadas en esta obra, se considera el momento dipolar, los movimientos de enlaces y transiciones permitidas en estos y que son aprovechadas por las diversas técnicas espectroscópicas para identificar, clasificar y cuantificar grupos de átomos, iones y moléculas orgánicas e inorgánicas usando criterios de selección como la regla de Laporte.

Esta regla de selección, que sirve de ejemplo entre varias más, establece que en transiciones electrónicas debe darse invariablemente un cambio en la paridad o simetría del orbital y solo ocurre en moléculas que tienen un centro de inversión o centrosimétrico. Estos cambios en los orbitales moleculares y las consecuencias se verán en párrafos más adelante.

Elementos de simetría

Los elementos de simetría son operadores geométricos que producen operaciones de simetría con respecto a la recta, un plano o un punto interior señalados en moléculas, en cristales y en orbitales atómicos y moleculares.

Cada elemento de simetría puede generar una o más operaciones de simetría como se ha señalado en la obra anterior (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2023). En este apartado solo daremos la lista de los elementos de simetría molecular a manera de resumen:

1) *Identidad, E* . También definida como C_1 . No se aprecia la realización de ningún movimiento. Es la propiedad que todas las moléculas o grupos de átomos tienen y sirve como identificación al permanecer sin movimiento alguno, o bien al girarla 360° en torno a un eje principal para quedar el grupo de átomos en su posición original.

2) *Ejes de rotación propia, C_n* . Línea imaginaria en torno a la cual la molécula o grupo de átomos ejecuta un movimiento de simetría. La rotación alrededor de este eje en ángulos de $360^\circ/n$ la configuración indistinguible en el grupo de átomos. Aquí n toma valores enteros del 1 al 4.

3) *Planos de simetría horizontales σ_h* . Estos son perpendiculares al eje principal de rotación. Son planos imaginarios donde se produce un reflejo indistinguible de la mitad de la molécula o de la estructura atómica.

4) *Planos de simetría verticales, σ_v* . Estos contienen al eje principal de rotación. Por ejemplo, la molécula de amoníaco (NH_3) presenta tres planos de este tipo y cada uno parte por la mitad dos átomos, un átomo de hidrógeno y al átomo de nitrógeno.

5) *Centro de inversión o de simetría, i* . Punto simétrico que parece inamovible durante los movimientos de simetría. Este centro puede coincidir con uno de los átomos presentes. Se debe dejar claro que no todas las moléculas poseen un centro de simetría porque es necesario que el número de átomos de cada tipo estén presentes en número par cuando se encuentren situados fuera del centro de inversión.

6) *Ejes de rotación impropia o de rotación-reflexión, S_n* . Se da la rotación en torno al eje en ángulos de $360^\circ/n$, seguido de la reflexión en un plano perpendicular al mismo eje, para

dejar la molécula o la estructura de átomos, todos iguales o diferentes entre sí, en la misma posición y sin cambio en sus propiedades.

En la Figura 3.1 se presenta una molécula compuesta de cinco átomos, cuatro de los cuales son idénticos enlazados alrededor del átomo diferente que representa el centro de simetría de la molécula. Se señalan un eje que permite cuatro posiciones de la molécula, y un plano vertical que al actuar como espejo dejan a la molécula simétrica exactamente igual.

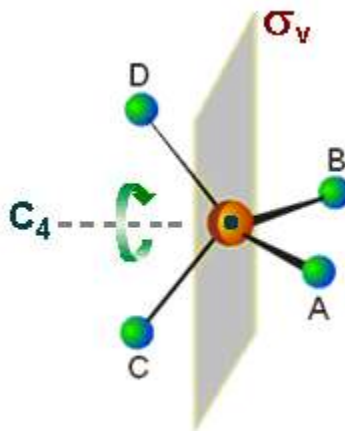


Figura 3.1. Elementos de simetría principales en la molécula compuesta por cinco átomos.

(Estructura adaptada de imágenes libres en el internet).

Operaciones de simetría

Las operaciones de simetría tienen o imponen como condicionante que las estructuras deben transformarse en equivalentes; es decir, debe mantener las mismas propiedades físico-químicas aunque no sea idéntica.

Se presentan las operaciones de simetría que pueden realizarse con los elementos de simetría molecular, sin describirlas con detalle:

- 1) *Rotaciones propias* (C_2 , C_3 , ... C_n). El número indica el tipo de eje asociado a la molécula o a la estructura y señala las rotaciones permitidas sin perder las propiedades de la molécula. La operación completa puede definirse por ejemplo con la siguiente notación: mC_3 . Aunque algunos autores usan m , el número de ejes iguales cuando esto sucede, como un superíndice del término C . En la Figura 3.2 se presentan las rotaciones de dos moléculas orgánicas en torno a su eje principal, que es aquel que presenta el mayor número de posiciones y que se indican con el subíndice n después del término C .

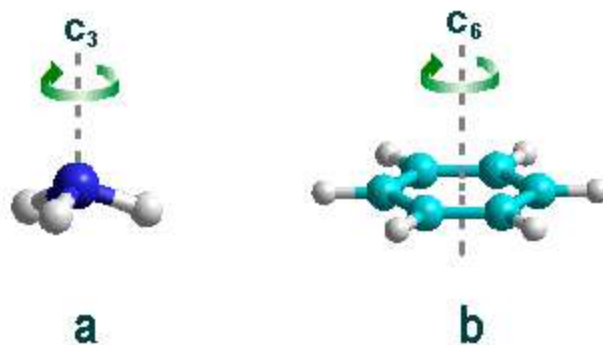


Figura 3.2. Ejes principales y las rotaciones características en el amoníaco (a) y en el benceno (b).
(Estructuras adaptadas de imágenes libres en el internet).

2) *Reflexión sobre el plano (σ)*. Misma imagen de la estructura al reflejarse. Al considerar la descripción de los elementos, sabemos que la molécula del agua presenta un eje C_2 y dos planos verticales. Los elementos de simetría para esta molécula tan importante se presentan en la Figura 3.3.

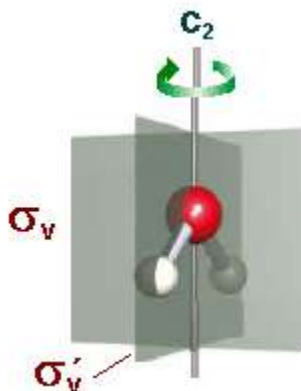


Figura 3.3. Eje y planos verticales de reflexión en la molécula de agua (H_2O).
(Estructura adaptada de imágenes libres en el internet).

3) *Inversión sobre el centro (i)*. Es la proyección de cada punto de la molécula, que puede ser el átomo de la molécula a la misma distancia al otro lado del centro de inversión. La consecuencia o resultado de dos inversiones definidas como i_2 , es la operación identidad, E . Un hecho interesante es que tanto la molécula de amoníaco como la del agua no tienen centro de inversión, por el contrario, el benceno si presenta.

4) *Rotaciones impropias* (S_2 , S_3 , ... S_n). El número en esta notación indica los movimientos permitidos. Esta es la operación compuesta de rotación propia seguida de la reflexión en torno a un plano perpendicular al eje de rotación para no perder las propiedades de la molécula o de la estructura compuesta de átomos iguales o diferentes. En la Figura 3.4 se presenta como ejemplo esta operación para el metano (CH_4).

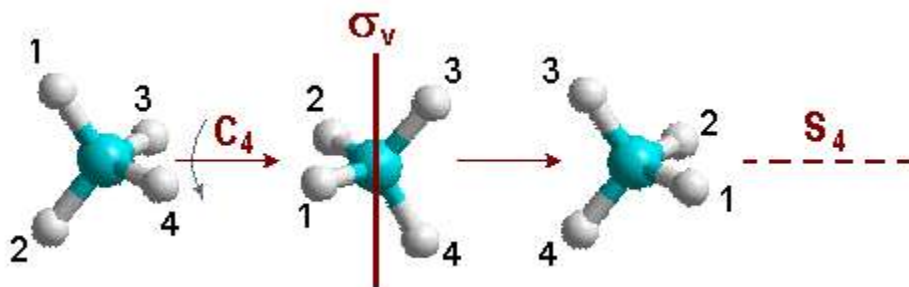


Figura 3.4. La rotación del CH_4 en el eje C_4 seguida de su reflejo en el plano vertical.
(Estructuras adaptadas de imágenes libres en el internet).

Simetría molecular

Aunque en párrafos anteriores ya se usaron moléculas típicas para representar las operaciones simétricas, aquí se presentan algunas moléculas y su disposición espacial como figuras geométricas para visualizar mejor los ejes, planos y sus rotaciones posibles o permitidas. En la Figura 3.5, esta molécula particular presenta la distribución probable de sus seis átomos con un eje impropio y otro propio. Así, un eje impropio impar S_3 , implica la existencia de un eje propio C_3 , y un plano de simetría perpendicular a este eje tríada.

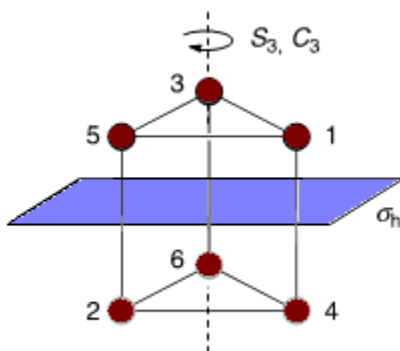


Figura 3.5. Estructura molecular compuesta de seis átomos no identificados.
(Imagen adaptada de J. E. Alcañiz, 2023).

En la imagen se muestra la rotación de sus elementos. En las rotaciones propias, el átomo 1 pasa a la posición del átomo 5, y éste toma la posición del átomo 3 lo que constituye aquella operación de tres permitidas. Con respecto a las rotaciones impropias, el átomo 1 pasa a la posición del átomo 5, y en un movimiento posterior éste toma la posición del átomo 2, como un reflejo en el plano horizontal a manera de espejo. También hay otras dos operaciones impropias similares a la descrita.

En la siguiente molécula (Figura 3.6), cuatro átomos (o grupos de átomos) se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, se tiene un eje impropio S_4 lo que implica la presencia de un eje propio C_2 o eje diáda.

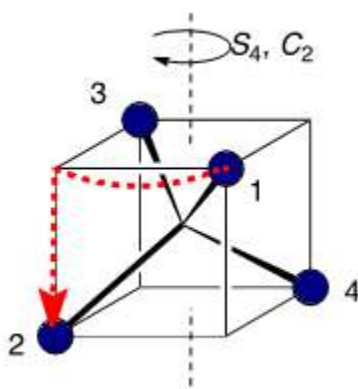


Figura 3.6. Grupo atómico o molécula en forma de tetraedro.
(Imagen adaptada de J. E. Alcañiz, 2023)

En la imagen se señala uno de los cuatro movimientos del eje impropio donde el plano horizontal pasa intuitivamente por el centro de la molécula que también puede ser un complejo molecular o la celda unitaria de un material cristalino. En este grupo molecular, solo hay dos operaciones propias permitidas; El átomo 1 pasa a la posición del átomo 3 y en segunda operación, el átomo 1 regresa a su posición original.

Se añade que un eje impropio de orden impar no garantiza la existencia de un eje propio del mismo orden ni de un plano de simetría horizontal.

En un último ejemplo (Figura 3.7), la molécula posiciona sus seis átomos en los vértices de un octaedro, la cual tiene un eje impropio S_6 lo que implica la presencia de un eje propio C_3 .

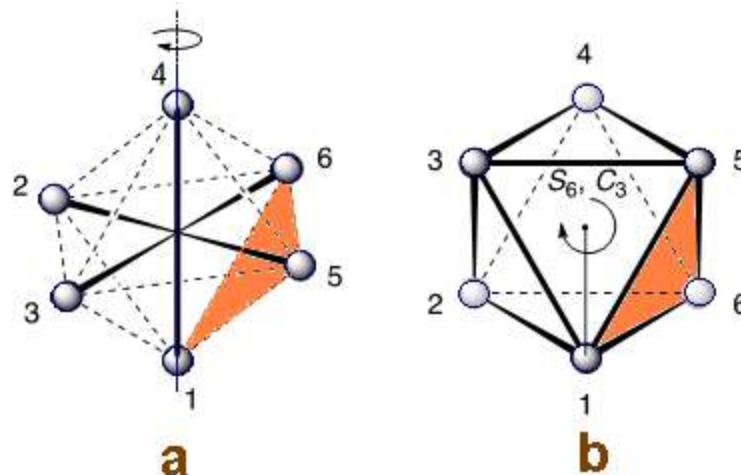


Figura 3.7. Grupo atómico o molécula en forma de tetraedro. En ambas imágenes se ilustra la misma cara del polígono. (Imágenes adaptadas de J. E. Alcañiz, 2023)

En la primera imagen (a), un plano horizontal toca los átomos 2, 3, 5 y 6. En la segunda imagen (b), que puede ser la vista superior del octaedro, el eje propio de la molécula está trazado por comodidad o conveniencia, del átomo 1 al átomo 4. De las operaciones propias, es mover el átomo 5 a la posición del átomo 6. La operación impropia es mover el átomo 1 a la posición del átomo 2 al reflejarlo en uno de los planos y después posicionarlo en donde se encuentra el átomo 3 en torno al eje de la molécula.

Sin duda, el lector debe estar un tanto familiarizado con este tema para evaluar y expresar para si mismo opiniones acertadas y satisfactorias de ciertas operaciones de simetría que pueden resultar inextricables.

Simetría espacial en los cristales

Ya se ha mencionado el concepto de *celda unitaria* en un cristal, o celdilla unidad, que es el volumen o porción mínima de la estructura cristalina conteniendo toda la información simétrica y estructural, y por consecuencia, todas las propiedades físicas y químicas de ese material. Como ejemplos se presentan dos celdas cristalinas muy semejantes en su estructura, con propiedades diferentes, ya que una de las celdas unitarias presenta un área levemente mayor en sus caras. En la Figura 3.8 dos caras de cada uno de los cubos se han marcado para enfatizar la diferencia en área.

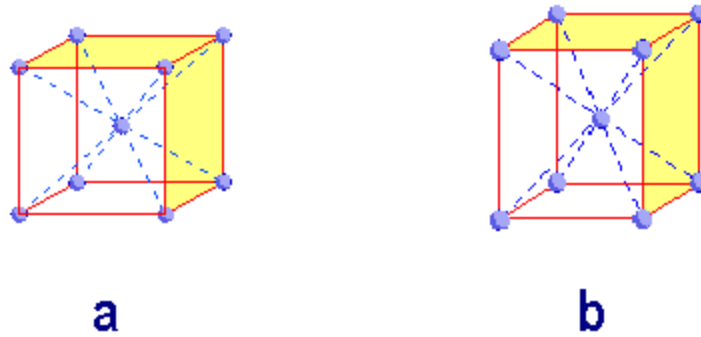


Figura 3.8. Dos celdas unitarias que conforman cristales muy similares.
(Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

De tal manera que la disposición y repetición de estas unidades en un cristal único conforma la **red cristalina** de las cuales hay catorce redes clasificadas en los cristales. La primera red cristalina en la figura presentada atrás está clasificada como **cúbica** y la segunda es **tetragonal**, ambas centradas en el cuerpo lo que significa que hay un átomo exactamente en el centro de la celda unitaria.

Las estructuras de muchos sólidos cristalinos o inclusive amorfos se pueden describir usando esferas apiladas que representan átomos, iones o inclusive pequeños grupos de átomos. En la Figura 3.9 se presenta dos tipos de empaquetamiento máximo (solo se presentan dos capas necesarias) que generan dos diferentes redes cristalinas; celda cúbica centrada en las caras y hexagonal centrada en sus caras.

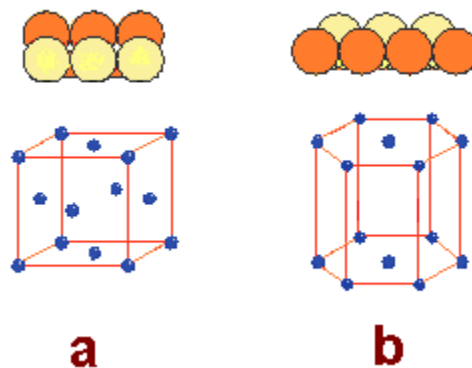


Figura 3.9. Dos celdas unitarias que conforman cristales diferentes.
(Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

En el primer caso, un átomo está rodeado de cuatro átomos que pueden ser diferentes y en el segundo ejemplo las esferas que suelen ser átomos se disponen de forma que cada átomo queda rodeado de otros seis átomos.

Dentro de estas estructuras compactas se pueden encontrar disposiciones que corresponden a cuerpos diferentes como tetraedros u octaedros como en las sales neutras de litio señaladas en párrafos anteriores. Ahí se mostró que contienen ambas retículas simétricas; cúbica y octaédrica donde los octaedros se mostraron insertados entre los cubos.

Otros ejemplos interesantes de cristales que contienen las estructuras tetraédrica y octaédrica entre sus capas de empaquetamiento se muestran en la Figura 3.10.

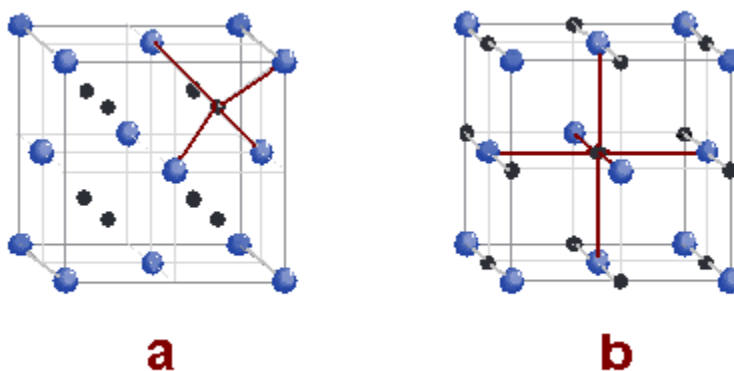


Figura 3.10. Tetraedros y octaedros insertados en las celdas unitarias de cristales.
(Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

En la imagen (a) se señala uno de los tetraedros en la celda unitaria de la estructura cúbica centrada en las caras. En la imagen (b) se nota un octaedro entre dos capas de empaquetamiento de la estructura cúbica diferente.

La molécula de sesenta carbonos equivalentes, llamado fullereno, que tiene forma de un icosaedrón truncado semejante a un balón de futbol con veinte caras hexagonales y doce caras pentagonales, donde cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos y a su vez cada hexágono comparte sus caras con tres pentágonos y tres hexágonos. El icosaedro, grupo al que pertenece el fullereno o futboleno, presenta 120 elementos de simetría. Algunos de estos elementos son; ejes C_2 que se trazan a la mitad del enlace entre un hexágono y un pentágono. Ejes C_3 que cruzan exactamente por el centro de los hexágonos y ejes C_5 que pasan por el centro de los pentágonos. Estos tres tipos de ejes se muestran en la Figura 3.11. Por supuesto

se deben considerar también los planos existentes, llamados verticales por la forma esférica de este cuerpo tan interesante.

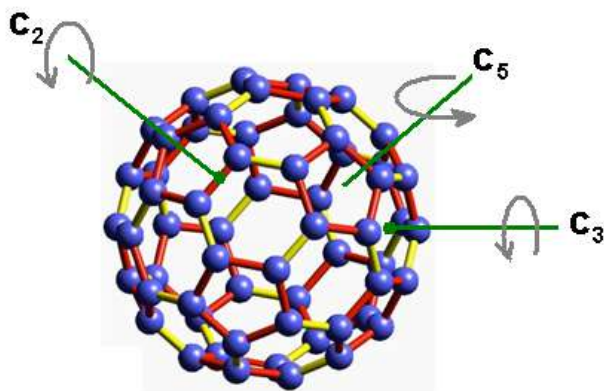


Figura 3.11. Asociación de átomos de carbono llamado fullereno o futboleno.
(Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

Simetría de los orbitales

Tal como hemos previsto, la simetría de moléculas, cristales y orbitales atómicos indican el comportamiento de propiedades al aplicarse a ciertas operaciones.

Los orbitales atómicos tienen simetrías particulares y por lo tanto presentan un conjunto de operaciones. Los orbitales atómicos s son totalmente simétricos por ser esféricos y por tal razón tienen un infinito de ejes y planos y siempre se asocian a la representación de identidad E . Aunque se pueden considerar en este último caso, dos opciones; positiva y negativa ya que el orbital puede cambiar su carácter de signo en algunas de las operaciones involucradas.

Un orbital $2p_x$, compuesto de dos lóbulos a lo largo del eje x , al mantener su vacancia electrónica presenta diferentes operaciones simétricas que se encuadran en el grupo simétrico C_{2v} que define la rotación propia de 180° en torno al eje principal y reflejos en planos verticales. El plano vertical definido como σ_v es un plano nodal característico en este tipo de orbitales el cual corta imaginariamente al núcleo del átomo y separa al orbital en dos regiones bien definidas y con signo contrario. En acuerdo con la Figura 3.12, en el plano nodal la probabilidad de encontrar un electrón es cero.

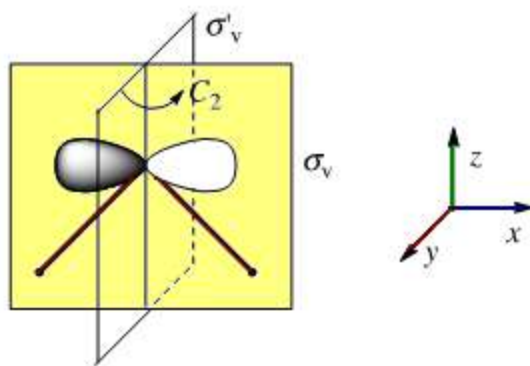


Figura 3.12. Elementos de simetría en un orbital $2p_x$ presentando la vacancia electrónica.
(Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

El comportamiento de simetría de este orbital lo da la serie de operaciones que se pueden resumirse en las dos configuraciones mostradas en la Figura 3.13;

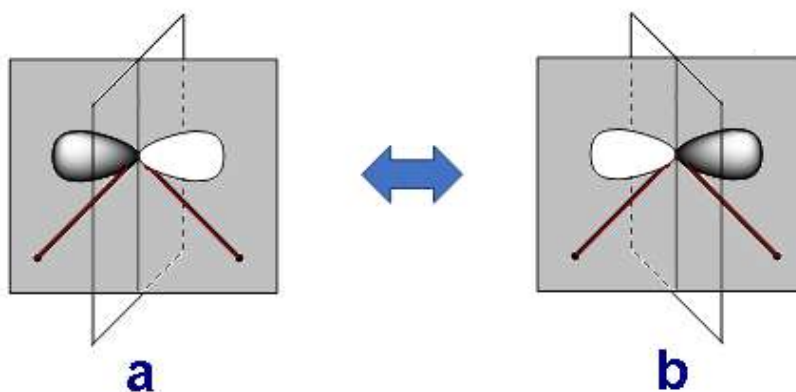
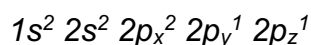


Figura 3.13. El par de configuraciones resultantes en el orbital $2p_x$.
(Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

La configuración (a) resulta de las operaciones de Identidad (E) y de reflejo en el plano vertical σ_v . La configuración (b) se genera con la rotación propia C_2 y con el reflejo en el plano nodal σ_v' . Como ejemplo interesante, el oxígeno tiene la siguiente configuración electrónica;



Donde los orbitales $2p_y$ $2p_z$, con dos lóbulos cada uno a lo largo del eje y y del eje z respectivamente, para el caso particular del átomo de oxígeno con una vacancia electrónica en

cada orbital presentan diferentes orientaciones y operaciones simétricas distintas entre ellos (Figuras 3.13 y 3.14, respectivamente).

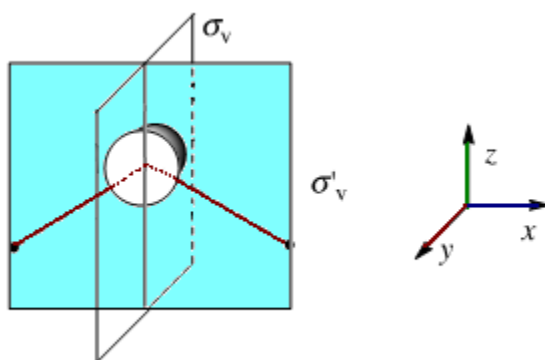


Figura 3.14. Planos verticales de simetría en el orbital $2p_y$ con la vacancia electrónica. (Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

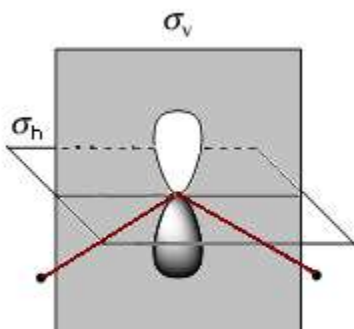


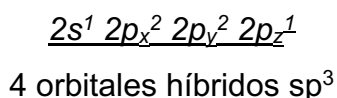
Figura 3.15. Plano vertical y plano horizontal en el orbital $2p_z$ con la vacancia electrónica. (Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

El orbital $2p_y$ ofrece la operación simétrica C_{2v} que como se dijo anteriormente, definen la rotación propia de 180° en torno al eje principal y reflejos en dos planos verticales. El orbital $2p_z$ presenta de la misma manera un eje principal tipo diáda, con un plano vertical que atraviesa los dos lóbulos del orbital y un plano horizontal que pasa por el centro del orbital perpendicularmente al plano vertical que en este caso y de manera particular, es el plano nodal de este orbital. En este último caso, se tiene la operación simétrica C_{2vh} , lo que indica que es posible un reflejo en el plano vertical y otro reflejo en el plano horizontal. Si se aplica dos veces

consecutivas este reflejo sobre cualquier plano, devuelve al orbital, o molécula, a su posición original.

Al excitarse el átomo de oxígeno y estar dispuesto a reaccionar mediante el intercambio de dos enlaces sencillos, asume la configuración híbrida, que es el proceso de combinación de las funciones de onda de los orbitales atómicos y solo se da en los átomos con enlaces covalentes. Las diferentes formas de hibridación y otros ejemplos interesantes se verán con detalle en el Capítulo 4. Como resultado de la hibridación del átomo de oxígeno, se tiene su configuración electrónica final; $1s^2 2s^1 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$.

Donde un electrón en el orbital 2s saltó a un orbital de energía superior parcialmente desocupado (al orbital $2p_y$ en este caso) formando cuatro orbitales híbridos sp^3 que son el resultado de la mezcla de un orbital 2s y tres orbitales 2p como se describe a continuación;



Los cuatro orbitales híbridos son equivalentes y apuntan muy aproximadamente hacia las esquinas de un tetraedro como consecuencia de la repulsión electrostática entre los electrones; estas estructuras tetraédricas se pueden observar en las figuras siguientes. En esta configuración híbrida, que se puede mencionar como configuración electrónica energizada:

- Hay dos orbitales 2p llenos con sus dos electrones girando en sentido contrario.
- Estos son los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ que no participan en la formación de enlaces covalentes.
- Hay dos orbitales semillenos, el orbital 2s y un complementario $2p_z$, con un electrón cada uno y disponibles para combinarse con orbitales de otro átomo y formar enlaces covalentes.

Esta es sin duda una disposición muy especial de los orbitales atómicos y se generan en varias combinaciones de los orbitales tipo p . Como ya ha sido comentado, este tema tan interesante se verá con más detalle en el siguiente Capítulo.

Sin duda alguna, a este conjunto de orbitales que definen al oxígeno excitado también se aplican diversas operaciones como C_2 , C_3 y S_4 al considerar todos los elementos de simetría

del tetraedro regular (Figura 3.16). Estos son; cuatro ejes de simetría C_3 , tres ejes C_2 y seis planos de simetría, los formados en cada arista y en el punto medio de la arista opuesta. Esto hace que este cuerpo tenga un orden de simetría $S_i = 24$, que es el total de operaciones simétricas. Un elemento de simetría de cada clase en el tetraedro, se presentan a continuación.

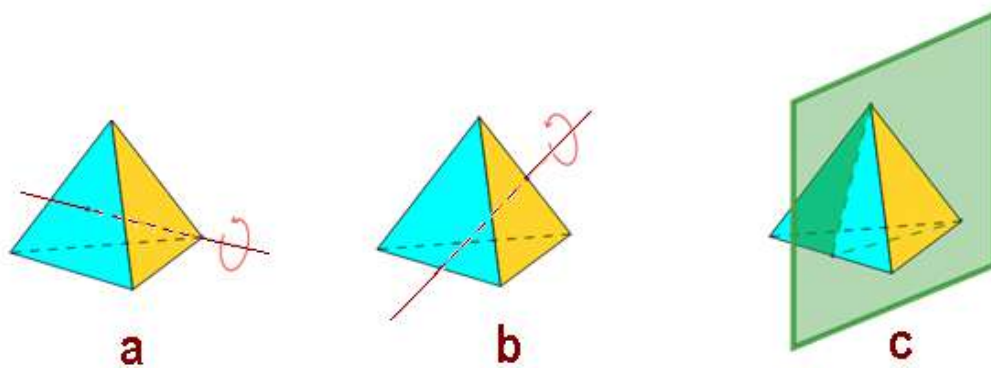


Figura 3.16. Los tres tipos de elementos de simetría en un tetraedro. Un eje C_3 (a), un eje C_2 (b) y un plano vertical (c). (Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

La simetría tetraédrica incluye doce rotaciones simétricas, seis propiedades u operaciones reflexivas en el espacio tridimensional y seis transformaciones que combinan rotación y reflexión, que son propias de un tetraedro regular.

Al reaccionar el oxígeno con dos átomos de litio cuya configuración electrónica es; $1s^2 2s^1$ con un electrón disponible en el orbital de valencia $2s$ y para un posible intercambio con el electrón de algún orbital parcialmente lleno como los que tiene el oxígeno, se forma el óxido de litio (Li_2O), dos de los orbitales híbridos del oxígeno contienen pares de electrones solitarios, y los otros dos se superponen con los orbitales $2s$ de los átomos de litio para formar los dos enlaces O-Li. Como era de esperar, la superposición de los orbitales O y Li se acomodan en ángulos iguales de tal manera que se mantiene el tetraedro de acuerdo con la Figura 3.17.

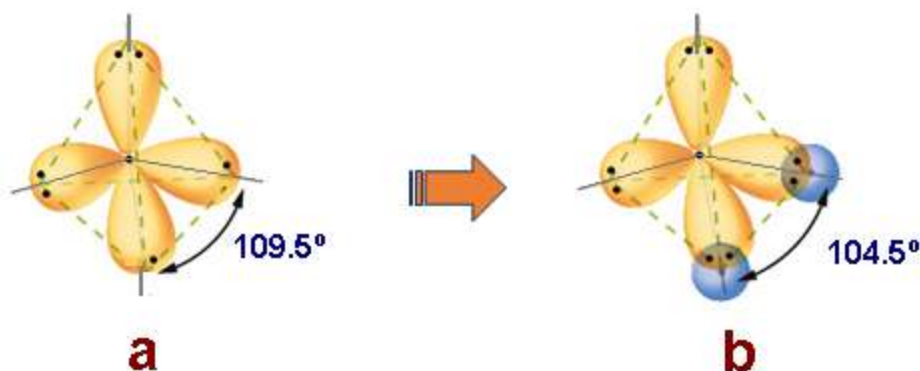


Figura. 3.17. Representación aproximada de los orbitales en el oxígeno (a) y en el Li_2O (b). En esta geometría que presenta los orbitales híbridos, cualquiera de los tres ejes cartesianos, x , y o z , puede ser el eje perpendicular al plano de la página. (Figuras adaptadas de imágenes libres del internet).

Como lo demuestra la Figura 3.17, la capa de valencia $2p$ del oxígeno está completa y estable con ocho electrones lo mismo que la capa de valencia $2s$ del litio está llena con los dos electrones necesarios para mantener condiciones estables en cada átomo.

En el nuevo conjunto de orbitales que definen esta molécula también se aplican operaciones simétricas muy diferentes y podrían ser; C_4 y S_4 .

Los ocho electrones que participan en la formación de enlaces, uno de cada átomo de litio 2 ($2s^1$) y seis del oxígeno ($2s^2 2p^4$) dan la configuración electrónica de enlace de esta molécula inorgánica, que puede ser: $2\sigma s^2 2\sigma s^{*2} 2\pi p_x^2 2\pi p_y^2$.

Esta configuración de enlaces en la molécula de Li_2O indica que los ocho electrones en la capa electrónica L de cada átomo se combinan para formar los orbitales moleculares así:

- I. Un orbital tipo sigma enlazante formado con dos orbitales atómicos $2s$, un electrón del oxígeno y otro del litio girando estos en sentido contrario y traslapándose.
- II. Un orbital tipo sigma anti-enlazante (*) formado con dos orbitales atómicos diferentes, un electrón $2s$ del litio y otro del oxígeno $2p_z$ girando en el mismo sentido y por obviedad, con repulsión magnética entre estos.
- III. El oxígeno mantiene dos orbitales llenos que se mantienen sin cambio, estos son los orbitales $2p_x$ y $2p_y$.

Este tema sobre el acomodo de orbitales y sobre todo lo que respecta a los tipos de enlace se verá con más detalle en el Capítulo 4.

Por otro lado, el orden de enlace (OE) indica la estabilidad de enlace en cada molécula el cual se relaciona con la longitud y fuerza de dicho enlace. Este concepto se calcula con la conocida ecuación general siguiente:

$$O = (e^- \text{ en orbitales enlazantes} - e^- \text{ en orbitales anti-enlazantes}) / 2 \quad \dots (3.1)$$

Para el óxido de litio se tiene:

$$OE = (6 e^- - 2 e^-) / 2 = 2.0$$

Se considera que para valores grandes del OE mayor es la energía y la fuerza del enlace y menor su longitud. El Li_2O presenta un valor medio comparado con el valor calculado para el tri-fluoruro de boro (BF_3) de 3.0 y que se tiene por ser un valor relativamente alto, lo que da idea de la alta estabilidad de esta última molécula (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2023).

Con respecto a los cinco orbitales atómicos d , las funciones xy , xz , yz contienen todos los elementos de simetría del tetraedro regular de acuerdo con la Figura 3.16. Se considera que cualquier función es la combinación de un orbital en particular y al menos un elemento de simetría, en este caso las operaciones de simetría son inherentes a la función analizada. En la Figura 3.18 solo se presenta para cada orbital, el plano que corta a la mitad cada uno de los cuatro lóbulos. En estos orbitales, cada plano mostrado como ejemplo se identifica por el par de coordenadas señaladas en las funciones (ver leyenda de la Figura 3.18).

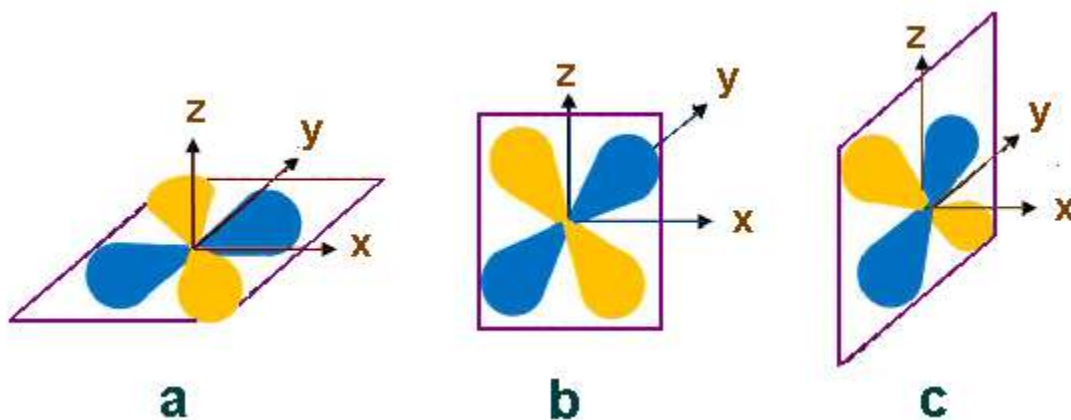


Figura 3.18. Planos perpendiculares al eje principal en las funciones xy (a), xz (b) y yz (c) de los orbitales tipo d . (Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

Por otro lado, el orbital p_z así como las funciones z^2 de los orbitales d y f , están representados por la identidad E_g , donde el subíndice “g” indica que estas funciones no presentan cambio de signo o de orientación espacial. El orbital d_{z^2} mantiene una dona electrónica entre los dos lóbulos alineados a lo largo de un eje y con orientación opuesta, el orbital f_{z^2} soporta dos donas electrónicas entre los dos lóbulos. Estos orbitales por su semejanza con el orbital p_z presentan dos planos; vertical y horizontal. En la Figura 3.19 se presentan estos planos en el orbital d_{z^2} .

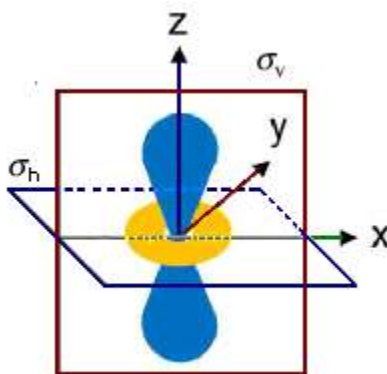


Figura 3.19. Los planos vertical y horizontal en el orbital d_{z^2} .

(Orbital adaptado de imágenes libres del internet).

En el orbital $d_{x^2-y^2}$, lo mismo que en el orbital d_{xy} , las rotaciones de 90° y 270° cambian el signo del orbital que se puede visualizar en la Figura 3.20 como el cambio de los lóbulos azules a amarillos que permanecen exactamente a lo largo de los ejes x y y . Las reflexiones en los cuatro planos verticales (no señalados en el dibujo) tienen el mismo efecto descrito.

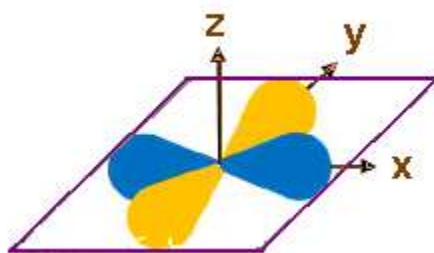


Figura 3.20. Eje principal (eje z) y plano horizontal en el orbital $d_{x^2-y^2}$.

(Orbital adaptado de imágenes libres del internet).

Las operaciones de simetría de las funciones, d_{xz} y d_{yz} , lo mismo que las funciones p_x y p_y , están muy relacionados pues tanto los planos como las rotaciones pueden inter-convertir

cualquier función en otra (ver Figuras 3.12, 3.14 y 3.18). Como se puede observar, la simetría y el malabarismo tienen no pocas cosas en común.

Si se superponen todas las funciones de los orbitales s , p y d como por ejemplo para el metal níquel (^{28}Ni), cuya configuración electrónica termina en $3p^6 4s^2 3d^8$, el átomo se ve de manera pictórica como esfera donde el movimiento de los electrones asemeja el vaivén de ondas alrededor del minúsculo núcleo atómico, por lo que no es inexacto representar a los átomos con esta geometría esférica. En la Figura 3.21 se presenta la imagen de un átomo con muchos electrones, imagen adaptada de varios ejemplos publicados de forma libre en el internet.

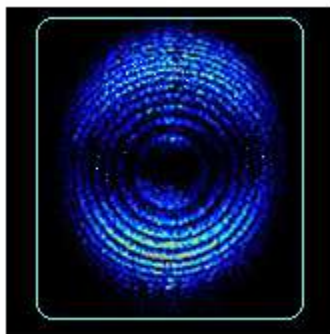


Figura 3.21. Imagen instantánea de un átomo pesado que se supone es lo más cercana a la realidad.

La franja oscura indica el retroceso o avance de la serie de ondas electrónicas.

(Figura adaptada de imágenes libres del internet).

También se puede imaginar un átomo como el palpitir de un corazón atómico y con toda seguridad cada tipo de átomo “palpita” de manera diferente, con frecuencia particular en acuerdo a su número de protones y electrones.

Sin duda que la simetría se extiende a las partículas fundamentales y esta se da cuando cada tipo de partícula se asocia o, mejor dicho, se complementa con su anti- partícula, como la imagen especular, lo que sucede en ambas familias de partículas; leptónica y hadrónica. Este tipo de simetría de partículas, así como la simetría de inversión espacial o la poco conocida simetría de conjugación de carga, están fuera del alcance de este libro. ¡Las pequeñas cosas pueden hacer historia!

CAPÍTULO 4

Propiedades electrónicas de átomos y moléculas

Los números cuánticos del electrón

Existe la partícula más simple e independiente y muy particular en el átomo, la cual se mueve y se desplaza en un espacio tridimensional alrededor del núcleo atómico, el electrón. Esta partícula, tiene carga negativa unitaria, aunque sin ser un valor mínimo así se maneja para fines generales, y mantiene su energía potencial que depende de la distancia al núcleo que en apariencia está inmóvil. Para formular completamente la conducta de los electrones, se requiere el uso de cuatro números cuánticos que se describirán en los párrafos siguientes.

El número cuántico ***n*** o **principal** define a los electrones por su posición, es decir, en que capa electrónica se encuentran y consecuentemente que energía potencial tienen. Se debe considerar que todos los electrones en la misma capa tienen igual energía potencial si cada uno de ellos fuera el electrón del átomo de hidrógeno. Así, ***n*** establece la serie de capas o niveles en el átomo, determina la posición de los electrones y es el parámetro principal para definir la energía de los electrones sujetos al núcleo atómico.

La imagen ideal de un átomo pesado, el átomo de bohrio [^{107}Bh], con un gran número de electrones girando alrededor de su gran núcleo se muestra en la Figura 4.1; donde se señalan las diferentes capas llenas de electrones a excepción de las dos últimas capas que están incompletas.

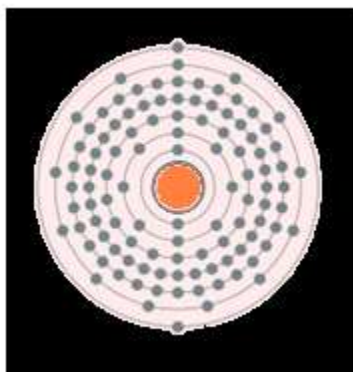


Figura 4.1. Imagen simplificada de un átomo pesado con un gran número de electrones.

(Adaptada de imágenes libres del internet).

Cada capa electrónica o nivel se divide en subcapas o subniveles, que no se definen en la anterior figura, y estas acomodan todos los electrones y orbitales pertenecientes a la capa ***n***. Lo común es referir las capas con números enteros; 1, 2, 3, 4, 5 y a las subcapas con letras; ***s***, ***p***, ***d***, ***f***, ***g***, lo que es la manera sencilla de identificar estos importantes conceptos.

El número cuántico secundario ***l***, llamado **número cuántico azimutal**, da indicación del número, clase y forma de los orbitales en cada subcapa e inclusive proporciona el número de electrones permitidos en cada orbital. El número cuántico ***l*** puede tomar los siguientes valores, donde su último valor está relacionado al número cuántico principal, ***n***;

$$l = 0, 1 \dots, n-1. \quad \dots (4.1)$$

Aunque ya se hizo la descripción del orbital, se añade que está relacionado con la **función de onda del electrón (ψ)**, lo que significa que la forma del orbital define la densidad de probabilidad donde se puede encontrar el electrón. De manera general, la probabilidad de encontrar la partícula que se asocia con ondas aumenta en tanto más grande es el cuadrado de su función de onda. En base a lo anterior se puede afirmar que un orbital no es observable, solo es un concepto estadístico derivado de las propiedades de los electrones.

En mecánica cuántica, la función de onda es la forma de representar el estado físico de un sistema de partículas y usualmente es una función compleja. En matemáticas, el módulo de un número complejo es el número real positivo que mide su tamaño el cual es particularmente útil para definir distancias en el plano complejo. En la interpretación estadística de Born, el módulo al cuadrado de la función de onda, $|\psi|^2$, es un número real interpretado como la densidad de probabilidad medida de partículas que se encuentran en un lugar dado en un momento dado, y que posiblemente tienen valores definidos para grados de libertad discretos.

Así, la función de onda del electrón es su orbital atómico y la probabilidad de localizarlo en ese espacio tridimensional es muy alta y convenientemente muy cercano al 90 por ciento.

El número cuántico azimutal (***l***) es el más importante porque se relaciona o se combina con los otros números cuánticos directa o indirectamente, tal como se señaló su relación con ***n*** en párrafos anteriores y se confirmará más adelante. De manera complementaria, los valores de ***l*** se asocian a las subcapas a semejanza de un código de la manera siguiente: $0 \rightarrow s$, $1 \rightarrow p$, 2

→ *d*, 3 → *f*, que es la asignación que se usa para definir diferentes series de orbitales y dar indicio de la forma de los orbitales, aunque cabe señalar que los orbitales *s* y *p* mantienen la misma forma en cualquier capa electrónica.

Ya se indicó que el **número cuántico principal** también relaciona el número de valores de *l* y da el número de subcapas en cada capa *n*. La capa *n*=3 por ejemplo, consta de tres subcapas de orbitales; cuando *l* = 0, 1 y 2 que corresponden a las subcapas *s*, *p* y *d*, letras simples que describen por separado, la serie de orbitales atómicos. El número cuántico *l* define la magnitud del **momento angular** de los electrones viajando alrededor del núcleo y como consecuencia da indicación de la forma de cada orbital en cada serie en particular, esto de acuerdo con la siguiente ecuación que involucra la constante de Planck, *h*.

$$\text{Momento angular orbital} = h [l (l+1)]^{1/2} \quad \dots (4.2)$$

Esta expresión predice que el momento angular aumenta, desde cero para el orbital *s*, a medida que el valor de *l* se incrementa. Por esta razón también se le conoce a *l*, como el **número cuántico angular**, teniendo de este modo un papel importante en determinar la forma de los orbitales.

Por otro lado, el número de orbitales posibles en cada subcapa aumenta al pasar a la subcapa superior, de esta manera; *s* → 1, *p* → 3, *d* → 5 y *f* → 7, añadiendo que cada orbital puede tener hasta dos electrones girando en sentido contrario bajo un apareamiento electrónico. Todo lo anterior se resume en la Tabla 4.1 donde para los propósitos de la química, comúnmente solo se consideran los primeros cuatro tipos de orbitales que todos ellos ya están presentes por primera vez en la cuarta capa o cuarto nivel, *n*=4. Se debe aclarar que el orbital *s* es omnipresente y es el primer subnivel en todas las capas, el orbital *p* es el segundo subnivel en las subsiguientes capas electrónicas, a partir de la segunda capa o nivel. Por lo tanto, el orbital *d* es el tercer subnivel a partir de la tercera capa y así sucesivamente. Se nota que hay correspondencia en la posición de cada subnivel y el número de capa electrónica donde aparece por primera vez.

Tabla 4.1. Conceptos asociados al número cuántico azimutal, l .

Valor de l y serie de Orbitales	No. de orbitales ($2l + 1$)	No. De electrones $2(2l + 1)$
$0, s$	1	2
$1, p$	3	6
$2, d$	5	10
$3, f$	7	14

La Tabla 4.1 proporciona el número máximo de electrones en cada capa de esta manera:

- 1) Capa $n=1$. Sólo tiene la subcapa u orbital s . Número de electrones = 2.
- 2) Capa $n=2$. Consta de las subcapas s y p . Número de electrones = $2+6 = 8$.
- 3) Capa $n=3$. Consta de las subcapas s , p y d . Número de electrones = $2+6+10 = 18$.
- 4) Capa $n=4$. Consta de las subcapas s , p , d y f . Número de electrones = $2+6+10+14 = 32$.

En la Figura 4.2 se muestra el átomo de renio con setenta y cinco electrones alrededor del su núcleo semi-pesado, [^{75}Re]; las primeras cuatro capas concuerdan con los números de electrones predichos, aunque las últimas dos capas están en proceso de llenado, las cuales se irán llenando al pasar a los siguientes elementos a lo largo de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, e inclusive si hubiera otras capas más, terminarían llenas con treinta y dos electrones cada capa tal como se nota en el átomo de la Figura 4.1.

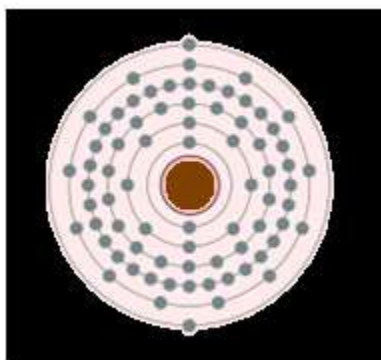


Figura 4.1. Imagen simplificada del átomo de Renio y el acomodo de todos sus electrones.

(Adaptada de imágenes libres del internet).

El acomodo o disposición de los electrones en las capas y en los orbitales se da bajo la siguiente expresión:

$$n \text{ Orbital } l^{\text{No. de electrones}} \dots (4.3)$$

Cuando se aplica esta fórmula a todos los electrones de un elemento químico se tiene la **configuración electrónica** de dicho elemento. Para el telurio que cuenta con cincuenta y dos electrones (^{52}Te), se da su configuración en la Tabla 4.2 como un ejemplo y considerando que todas las capas electrónicas involucradas están completas. Sin embargo, el orden de los orbitales no es el correcto porque falta considerar la energía que poseen los electrones en cada orbital, lo que se verá con detalle más adelante.

Tabla 4.2. Configuración electrónica del telurio conservando el orden de capas o niveles.

$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0$	$5s^2 5p^4 5d^0 5f^0 5g^0$

El número cuántico terciario o **magnético** (m_l) distingue la orientación de cada orbital en las subcapas al tomar los valores proporcionados por cada relación con el número cuántico l , dando los siguientes valores;

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l \dots (4.4)$$

Así, para el subnivel f de un átomo se tienen siete orbitales atómicos individuales que se distinguen de acuerdo con los siguientes valores de m_l ; 3, 2, 1, 0, -1, -2 y -3 aunque la secuencia de los valores puede ser en sentido contrario. Este número cuántico especifica el componente del momento angular de un orbital (vector), y su orientación alrededor del eje z ya que el sistema cartesiano x - y - z es dividido en secciones de acuerdo con la relación $2l+1$ ya mencionada y su asignación es por conveniencia. Por estas características, m_l también es llamado el **numero cuántico de orientación**.

Para especificar completamente el estado de la distribución espacial de un electrón se requiere al menos un número cuántico adicional para relacionar la esencia misma de su momento angular, es decir, la orientación de su giro o **espín electrónico** (m_s). Esto sugiere que

el movimiento intrínseco de rotación en el electrón genera un momento angular. Cuando el espín se relaciona con el número cuántico m_l , se determina que el electrón solo tiene dos orientaciones de acuerdo con su eje natural, en el sentido de las manecillas del reloj o al contrario de ese movimiento y se asumen los valores al espín electrónico de $+1/2$ y $-1/2$, respectivamente. lo que implica que el espín es puramente una propiedad de la mecánica cuántica u ondulatoria y que los dos valores del espín significan de manera simple; "giro hacia arriba" y "giro hacia abajo" que se pueden representar con la siguiente simbología, $\uparrow$ y $\downarrow$.

En consecuencia y como un simple ejemplo, la identificación completa de un electrón situado en el tercer orbital f del cuarto nivel es; $n=4$, $l=3$, $m_l=1$, $m_s=+1/2$. Si el orbital señalado tiene otro electrón, que debe estar apareado con el primer electrón, este presenta los mismos números cuánticos a excepción de su espín que en este caso es $m_s=-1/2$ validando con esto, el Principio de Exclusión de Pauli que expresa que dos electrones del mismo átomo no pueden definirse con los mismos cuatro números cuánticos. O sea, la combinación apropiada de los cuatro números cuánticos describen totalmente las propiedades de cualquier electrón en un átomo. En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de las características de los números cuánticos.

Tabla 4.3. Características principales de los cuatro números cuánticos.

<i>Principal: n</i>	<i>Azimutal: l</i>	<i>Magnético; m_l</i>	<i>Espín: m_s</i>
Numera las capas electrónicas en el átomo. Define el número de subcapas y la energía de los electrones en cada capa o nivel.	Relaciona y codifica las subcapas en el átomo. Da indicación del tipo y la forma de los orbitales al combinarse con los números cuánticos n y m_l .	Indica la forma de cada orbital al combinarse con el número cuántico l , y determina la orientación de los orbitales respecto al eje cartesiano z .	Define la orientación de giro del electrón al considerar los valores del número cuántico m_l . Indica el apareamiento de los electrones en los orbitales.

La energía de cada electrón en un átomo, o con mayor certeza la energía de los electrones en cada subcapa se determina con los valores de la relación $n + l$. Cuando dos o más subcapas tienen el mismo valor, tiene prioridad energética la capa electrónica n porque hay un aumento de energía al pasar de cierta capa a la siguiente. Como ejemplo concreto, se compara la suma de los primeros dos números cuánticos para las subcapas $3p$, $3d$ y $4s$ dadas en orden numérico.

Sin embargo, la suma ($n + l$) arroja los valores de 4, 5 y 4 que no guardan la prioridad señalada en su secuencia, así que el orden correcto de las subcapas debe ser: $3p$, $4s$ y $3d$ tal como se presentan en la Tabla 4.4.

Se retoma la configuración electrónica del telurio con cincuenta y dos electrones girando alrededor de su núcleo con el mismo número de protones, para guardar la simetría y correspondencia en los diferentes átomos. Al considerar el nivel de energía de los electrones en cada subcapa, el orden de los orbitales en la Tabla 4.4 es el correcto.

Tabla 4.4. Configuración electrónica del telurio bajo un ordenamiento energético.

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^{10}$	$4p^6$	$5s^2$	$4d^{10}$	$5p^4$	$4f^0$
1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2	4+1	5+0	4+2	5+1	4+3
1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7
----- Energía electrónica ----->											

La regla adicional que mencionan X. Li y colaboradores (2022); establece que los electrones del nivel n más alto en los átomos de metales de transición, deben de ser primero removidos en la formación de cationes. Así mismo, en el cadmio [^{48}Cd] cuya configuración simplificada es; [^{36}Kr] $5s^2 4d^{10}$, los electrones del orbital $5s$ deben de ser removidos antes que los electrones en el orbital $4d$. O sea, que en este proceso uno se puede basar en la configuración electrónica propuesta para el telurio en la Tabla 4.2 o en otro elemento con más electrones.

Como se nota, en la tabla anterior se agrega la capa $4f$ en la configuración electrónica del telurio solo para enfatizar que los posibles electrones en esa subcapa tienen menor energía que aquellos de la siguiente subcapa; la $5d$. Al considerar lo anterior y por obviedad, para que un electrón en la subcapa $5p$, en un átomo de más de cuarenta y ocho electrones, pueda saltar a la capa $4f$ necesita absorber un cuanto de energía y lo contrario, cuando este electrón cae a la subcapa inferior emitirá ese cuanto de energía en forma de radiación electromagnética y debido a que un "cuanto" es la mínima energía liberada o absorbida por un átomo, lo que se emite invariablemente en este pequeño escalón, es un fotón.

Cada uno de los números cuánticos tiene su función bien definida como se especifica en la Tabla 4.3. Si solamente se usaran los valores del número cuántico l , sería imposible distinguir

los orbitales sobre todo cuando estos se encuentran ocupados por los dos electrones que les atañe. El número cuántico l también define la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) misma que depende de la distancia de los electrones respecto al núcleo atómico y se traduce como el efecto de atracción del núcleo positivo sobre los electrones considerando no solo el alejamiento de estos, sino también el apantallamiento de electrones situados en capas y subcapas inferiores. Para completar la identificación de los orbitales se propuso de manera arbitraria los valores de m_l que se pueden asignar desde el valor más bajo (negativo) o por conveniencia desde el valor más alto (positivo). La Tabla 4.5 resume los cuatro números cuánticos para cada tipo de orbital.

Tabla 4.5. Asignación de los números cuánticos a cada tipo de orbital atómico.

Tipo de Orbital	Números cuánticos			
	n	l	m_l	m_s
<i>N�tido: s</i>	1, 2, ...	0	0	+1/2, -1/2
<i>Principal: p</i>	2, 3, ...	1	+1, 0, -1,	+1/2, -1/2
<i>Difuso: d</i>	3, 4, ...	2	+2, +1, 0, -1, -2,	+1/2, -1/2
<i>Fundamental: f</i>	4, 5, ...	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	+1/2, -1/2

Orbitales atómicos y nodos

De acuerdo con la mecánica ondulatoria las subcapas electrónicas se conforman de orbitales y cada uno de estos representa un volumen definido en el espacio que envuelve al átomo a manera de nubes pulsantes de carga negativa donde la probabilidad de encontrar cada electrón es mayor. Debido a la complejidad de este concepto cuántico, los físicos y químicos se han visto forzados a usar la aproximación del orbital, es decir, los límites del orbital son arbitrarios y ajustados comúnmente a un 90 por ciento de probabilidad tal como ya se señaló en párrafos anteriores. Para ello se aplicaron ecuaciones que describen las propiedades ondulatorias de las partículas subatómicas para determinar la densidad de probabilidad de localizar un electrón alrededor del átomo.

La solución matemática de esas ecuaciones, fuera del alcance de esta obra, considera la amplitud de onda generada y la energía potencial del electrón. Sin embargo, se debe aclarar que en los orbitales electrónicos conceptualizados como función de onda, su **distribución de**

probabilidad se genera usando como modelo el átomo de hidrógeno [1H] o átomos semejantes al de hidrógeno con un electrón y sin la influencia de otros posibles electrones, como en los iones de helio y litio; $^2He^+$ y $^3Li^{++}$ donde un solo electrón orbita alrededor del átomo.

Los orbitales atómicos presentan diversas formas espaciales alrededor del núcleo atómico que van desde esferas simétricas o mancuernillas de gimnasio, que pueden estar conformados por varios pares de lóbulos, ovoides, salchichones, esferas distorsionadas y otras formas. Sin embargo, el estudio de los orbitales se justifica porque la estructura de las moléculas depende en parte de la forma de los orbitales involucrados en la formación de enlaces moleculares, lo cual es parte importante en el análisis de resultados obtenidos por algunas técnicas de la espectroscopia molecular.

En consecuencia, en la superficie externa de cada orbital, **nodo radial**, así como en los **nodos angulares** que pueden ser planos o nodos cónicos (como un ejemplo, ver plano horizontal de la Figura 3.15), la probabilidad de encontrar un electrón es muy pequeña o casi nula.

La superficie nodal es un concepto real y delimita el volumen de cada probable nube electrónica formando el orbital. Por el contrario, un nodo angular es toda superficie imaginaria que separa las porciones de espacio o volumen que conforman el orbital.

Los nodos angulares son llamados así porque se construyen desde el centro del átomo en ángulos de 45 o 90° con respecto a un eje de rotación y sin perturbar la nube de carga electrónica. Las superficies nodales permanecen inmóviles mientras que la nube de electrones ceñidamente confinada vibra o palpita como ondas que se expanden o se contraen. Los dos conceptos anteriores pertenecen a un conjunto de **nodos atómicos**. En cada capa atómica se maneja lo siguiente:

1. El número cuántico n define el total de **subcapas** en cada capa electrónica.
2. El valor n determina el número de **nodos** (superficies nodales + planos nodales)
3. El número cuántico l define específicamente el total de **nodos angulares** en cada orbital.

El orbital s (**sharp = nítido**) es la subcapa inicial de cada capa electrónica n y es un orbital esférico de un cierto radio que puede contener uno o dos electrones girando en sentido contrario uno respecto al otro. La forma de este orbital delimitado por la **superficie nodal** esférica es el

espacio probable alrededor del núcleo atómico donde se pueden encontrar los dos posibles electrones (Figura 4.3).

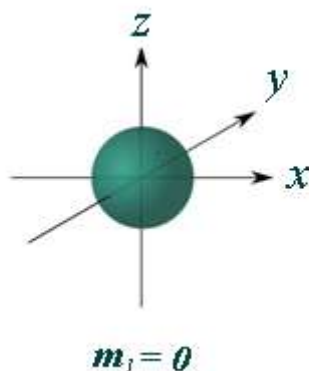


Figura 4.3. Forma de los orbitales electrónicos individuales tipo *s*.

(Adaptada de imágenes libres del internet).

Ese volumen esférico del orbital *s* aumenta de tamaño al pasar de cierta capa electrónica a otra más externa y este aumento se aplica de la misma manera a los demás tipos de orbitales que también incrementan el número de nodos. La identificación completa de cada electrón en el orbital *s* mediante los cuatro números cuánticos comienza con el número de capa *n*, y termina con la notación $m_s = -1/2$ para el segundo electrón en el orbital. De acuerdo con la Tabla 4.5 para este tipo de orbitales tanto *l* como m_l son cero y por consiguiente para el orbital *1s* solo hay una superficie nodal y ningún nodo angular.

Los tres orbitales de la subcapa *2p* (**principal**) que corresponden a la capa *n*=2, la primera capa electrónica donde aparecen este tipo de orbitales. Estos orbitales asemejan mancuernillas de gimnasio ya que están conformadas por un par de lóbulos como esferas distorsionadas semejantes a ovoides y orientados sobre los ejes x, y y z, respectivamente. Estos orbitales se van llenando de electrones de manera sistemática al pasar de un elemento a otro, de tal manera que hay diferentes combinaciones ya que se debe cumplir la Regla de Hund que condiciona a los electrones a ocupar primeramente orbitales separados, con espines paralelos y con "giro hacia arriba".

En la Figura 4.4 se presentan los tres diferentes orbitales señalando el valor de m_l en cada uno de ellos que como se nota, este número cuántico da la orientación de cada orbital.

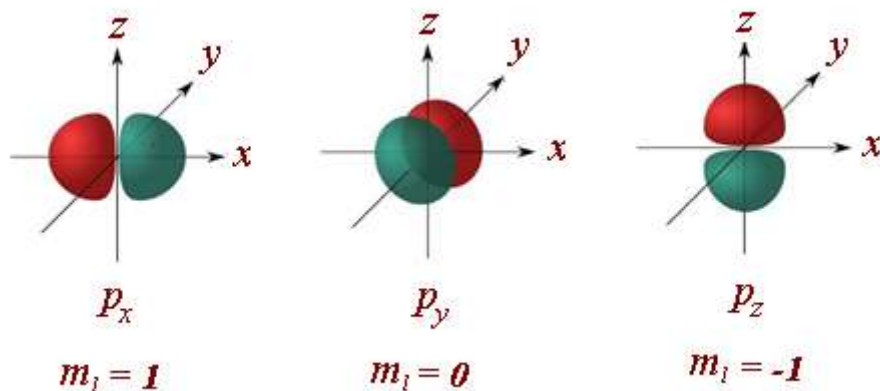


Figura 4.4. Forma de los orbitales electrónicos individuales tipo p .

(Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

Si se tuvieran solo tres electrones en esta serie de orbitales y considerando la regla mencionada atrás, estos se acomodan uno en cada orbital con la configuración $+1/2$, de tal manera que en las imágenes de la Figura 4.4 los lóbulos en color rojo se pueden considerar vacíos en este caso particular. Si solo fueran dos electrones, el orbital p_z estaría vacío al menos que ocurriera situaciones relevantes en el átomo en cuestión.

Es sabido que las estructuras naturales comúnmente son simétricas o al menos tienen un elemento de simetría tal como se ha manejado en el Capítulo 3. Cada orbital $2p$ tiene dos nodos; la superficie nodal que es la mancuernilla representando la carga electrónica total y el plano nodal que separa los dos lóbulos (ver el plano σ_v' de la Figura 3.11). De tal manera que los orbitales p_x , p_y y p_z presentan planos nodales; vertical, vertical y horizontal, respectivamente.

En todos los orbitales atómicos la **superficie nodal** se conforma de todas las regiones electrónicas presentes en el espacio considerado y al observar cada orbital completo se nota que el nodo superficial invariablemente es del **tipo radial** ya que la densidad electrónica se distribuye a ciertas distancias del núcleo atómico.

Hay cinco diferentes orbitales $3d$ (**difuso**) en la tercera subcapa de la capa electrónica $n=3$ mismos que ya se mencionaron en el capítulo anterior con algunos de sus detalles, sobre todo respecto a la simetría que presentan. Los tres primeros orbitales son clasificados como d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz} , donde cada orbital está representado por cuatro lóbulos equidistantes de la misma forma,

y con diferentes orientaciones con respecto a los ejes cartesianos. En el primer orbital, el par de mancuernillas están situadas en el plano x-y, y cada lóbulo está colocado en un cuadrante entre esos ejes. Los cuatro lóbulos del segundo orbital están situados en el plano x-z y cada lóbulo es localizado en un cuadrante. De manera similar, el tercer orbital mantiene las dos mancuernillas en el plano y-z y cada lóbulo permanece en un cuadrante de ese plano.

En estos tres orbitales ninguno de los ejes atraviesa un lóbulo u ovoide como si sucede en el siguiente orbital *d*. Estos tres orbitales se representan en la siguiente figura.

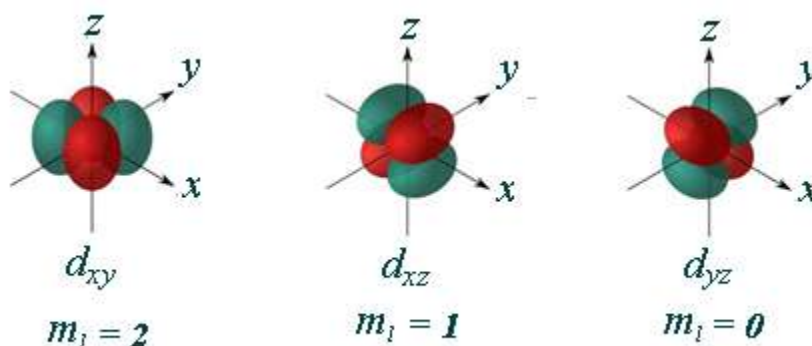


Figura 4.5. Imágenes de los tres primeros orbitales individuales tipo *d*.

(Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

Estos orbitales presentan dos planos nodales que son verticales en el primer orbital y en los dos siguientes hay uno vertical y otro horizontal. En la Figura 4.6 se presentan los dos planos nodales del orbital *d_{xz}*. En las figuras donde se dibujan los nodos, han sido adaptadas de la versión libre del software Orbital-explorer, donde todos los nodos están en color gris, y de manera particular el eje y no se ve en las imágenes porque es perpendicular al plano de la página.

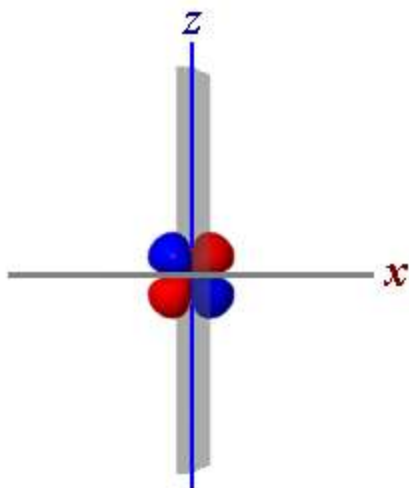


Figura 4.6. Imagen mostrando los dos planos nodales en el orbital d_{zx} .

(Obtenida y adaptada del software libre Orbital-explorer).

Cada par de mancuernillas es un orbital d y puede contener uno o dos electrones con la misma probabilidad de aparecer uno de estos electrones en cualquiera de los cuatro lóbulos. La mecánica cuántica predice esta situación, sin definir como puede pasar de un lóbulo a otro o cual es la distancia mínima tolerable entre dos electrones en el mismo orbital. Lo que sí se sabe y se da por hecho que, en ningún caso, pueden estar los dos posibles electrones en el mismo lóbulo y el caso extremo es un orbital vacío con la fuerte tendencia a aceptar electrones en cualquier momento. Si en este orbital se mantiene la probabilidad de casi el 100 por ciento para la ubicación de los electrones, se podría representar con la imagen de la Figura 4.7. Se usa la densidad electrónica puntillista para señalar hasta el punto más alejado respecto al núcleo atómico donde puede ser encontrado un electrón en algún momento. Al relacionar el porcentaje de probabilidad con escalas de colores en la misma figura, se puede señalar que los colores azul y rojo encierran las zonas de mayor probabilidad y el núcleo del átomo está exactamente en el origen de las coordenadas cartesianas.

El cuarto orbital se define como $d_{(x^2-y^2)}$ debido a que una de las mancuernillas se coloca a lo largo del eje x , mientras que la otra está colocada perpendicularmente a lo largo del eje y . Al considerar los elementos de simetría, los anteriores cuatro orbitales d presentan cada uno la superficie nodal representada por los cuatro lóbulos perpendiculares entre sí, y dos planos

nodales en diferentes orientaciones los cuales cortan al núcleo del átomo sin tocar la nube de carga electrónica tal como ya se estableció atrás.

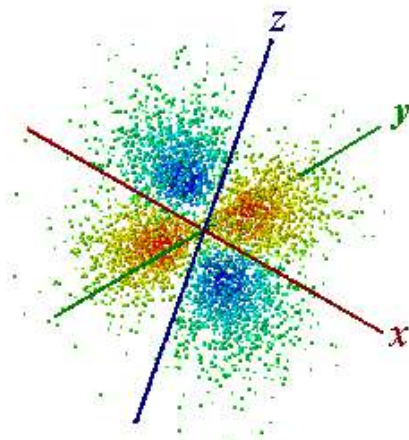


Figura 4.7. Imagen con densidad puntillista del orbital electrónico $3d_{xz}$.
(Obtenida y adaptada del software libre Chemapps).

Dos de estos cuatro orbitales descritos presentan los dos planos nodales en orientación vertical y los otros dos orbitales mantienen un plano vertical y otro horizontal, donde todos los planos lo mismo que los lóbulos, son perpendiculares uno al otro.

Un quinto orbital d_{z^2} tiene la dona a lo largo del plano cartesiano x-y, encima y debajo de esta dona hay dos lóbulos alargados en el eje z. Estos dos últimos orbitales se muestran en la Figura 4.8 así como su nomenclatura y adjuntando los valores del número cuántico m_l .

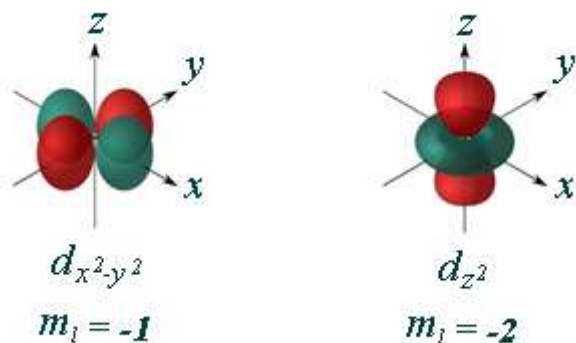


Figura 4.8. Imagen de los orbitales electrónicos $d_{(x^2-y^2)}$ y d_{z^2} .
(Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

La secuencia de valores del número cuántico m_l para los orbitales d , por conveniencia se aplica en el orden presentado en los párrafos anteriores.

En este orbital, no hay cabida para un plano nodal y la única manera de separar la dona de los dos lóbulos, que por cierto son semejantes a los presentados por el orbital p_z , es trazando dos nodos angulares en forma de cono alrededor del eje z y orientado 45° respecto a este mismo eje cartesiano, un cono hacia arriba del núcleo atómico y el otro hacia abajo.

Así, los dos lóbulos están encerrados por nodos angulares de forma cónica que nacen del centro del átomo separando imaginariamente las tres porciones de la nube electrónica (Figura 4.9). Para fines prácticos los dos conos alineados en el eje z , pueden considerarse con orientación vertical y la dona, como parte de la superficie nodal, podría calificarse de **planar** ya que se distribuye alrededor del núcleo atómico, en un solo plano cartesiano.

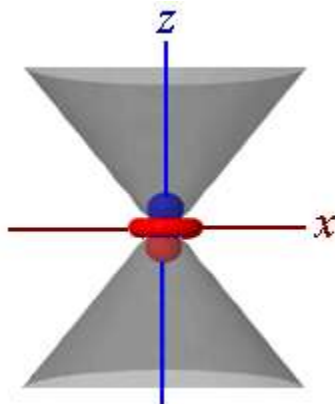


Figura 4.9. Imagen con los dos planos nodales en forma de cono en el orbital d_z^2 .

(Obtenida y adaptada del software libre Orbital-explorer).

Los siete orbitales de la subcapa $4f$ (**fundamental**) que aparecen por primera vez en la capa electrónica $n=4$, son multi-lobulares y aún más complejos que los anteriores. Los orbitales f_{xyz} y $f_{z(x^2-y^2)}$ tienen ocho lóbulos situados simétrica y equidistantemente; cuatro encima del plano $x-y$, y cuatro por debajo de este plano, y todos con diferentes orientaciones. Cada uno de los lóbulos aparentemente salen del centro del átomo, inclinados 45° respecto al eje z (Figura 4.10). El orbital f_{xyz} tiene tres planos nodales; uno horizontal y dos verticales. El orbital $f_{z(x^2-y^2)}$ presenta el mismo patrón de tres planos nodales, aunque los planos verticales están girados 45° con respecto a los del orbital anterior que se pueden imaginar al observar este orbital más adelante en la Figura 4.13.

Los orbitales f_{xz}^2 y f_{yz}^2 son muy extraños ya que tienen un par de lóbulos en forma de salchichones situados frente a frente en el plano cartesiano x-y. Hay cuatro lóbulos alargados, dos encima de los salchichones y los otros dos debajo de éstos. Cada par de lóbulos no están colocados paralelamente al eje de las z, sino que están inclinados 45° respecto a ese eje cartesiano y orientados 90° uno del otro (ver Figura 4.10), esto se da de manera natural para guardar la distancia mínima tolerable entre estos lóbulos.

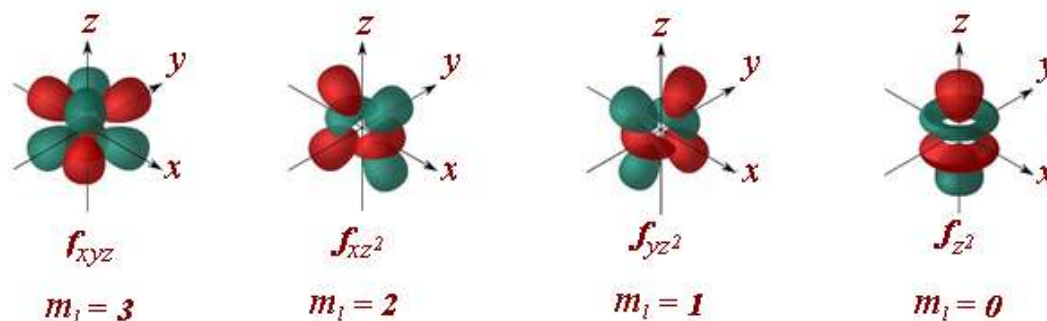


Figura 4.10. Imagen de los primeros cuatro orbitales electrónicos tipo f .
(Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

En cada orbital hay un plano nodal vertical alineados en el plano y-z y en el plano x-z, respectivamente. De tal manera que estos nodos angulares están orientados 90° uno del otro si se comparan en ambos orbitales. En la Figura 4.11 se simulan los tres planos nodales en el orbital f_{xz}^2 .

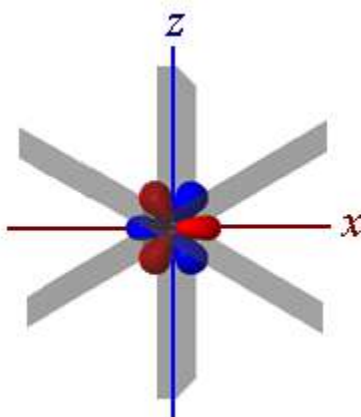


Figura 4.11. Los dos planos nodales inclinados y el plano vertical en el orbital f_{xz}^2 .
(Obtenida y adaptada del software libre Orbital-explorer).

Cada nodo angular vertical separa los lóbulos, tres a cada lado del plano vertical; un lóbulo alargado que está encima del salchichón y el otro lóbulo se encuentra debajo de éste.

Para separar los salchichones de los lóbulos alargados se deben trazar dos nodos angulares inclinados que también pasan por el núcleo atómico y a 45° respecto al eje z . Si los lóbulos alargados estuvieran más juntos, lo que no es posible, dos nodos angulares en forma de cono se podrían usar para separarlos de los lóbulos en el plano x - y , uno hacia abajo partiendo del núcleo y el otro proyectado hacia arriba de éste. Los nodos angulares, en este caso dos conos imaginarios, estarían cortados de la misma manera que los salchichones ya que en medio del orbital se tiene un plano nodal que está en posición vertical.

Hay un orbital f especial que presenta cierta semejanza con el orbital d_{z^2} , aunque en vez de la dona solitaria en el plano x - y , hay dos donas situadas encima y debajo de ese plano cartesiano. Este orbital particular se define como f_{z^2} y tiene un solo plano nodal horizontal entre las donas y con gran semejanza al que tiene imaginariamente el orbital p_z , ya que en este caso el plano horizontal separa simultáneamente las donas y los lóbulos. La separación de los dos lóbulos alargados y las donas se logra con los dos nodos angulares en forma de cono al envolver al lóbulo superior como al inferior, completando así la separación de las porciones de carga electrónica identificando tres nodos angulares (Figura 4.12) de acuerdo con el número cuántico secundario, $l = 3$.

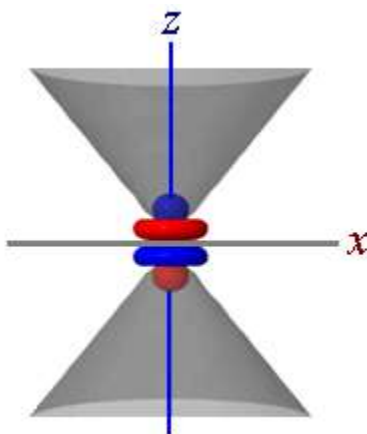


Figura 4.12. Dos planos nodales en forma de cono y un nodo horizontal hay en el orbital f_{z^2} .
(Obtenida y adaptada del software libre Orbital-explorer).

En los orbitales $f_{x(x^2-3y^2)}$ y $f_{x(3x^2-y^2)}$ hay seis lóbulos situados equidistantemente entre los ejes cartesianos x-y alrededor del núcleo atómico, semejante a la disposición de los pétalos de en flores sencillas. En el primer orbital los lóbulos no tocan ninguno de los ejes y hay tres planos nodales verticales colocados simétricamente alrededor del eje z de tal manera que hay un ángulo de 60° entre ellos. En el otro orbital, una mancuernilla (dos lóbulos) atraviesa el eje x presentando igualmente tres planos nodales verticales (ver Figura 4.13 e imaginar los planos verticales). Por consiguiente, la diferencia en la orientación entre estos dos grupos de planos nodales es de 30° .

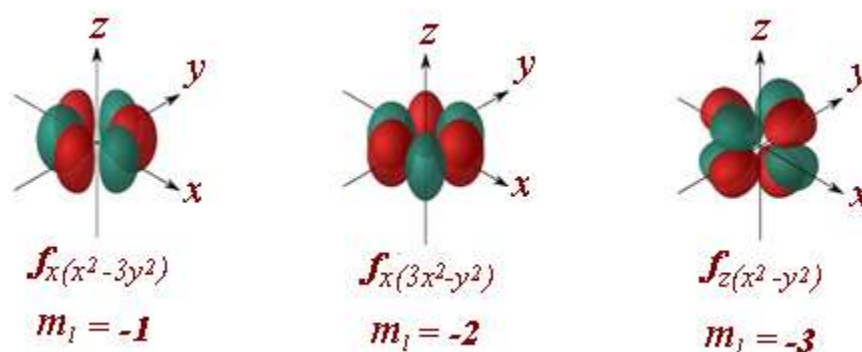


Figura 4.13. Imagen de los últimos tres orbitales electrónicos tipo f .
(Orbitales obtenidos de imágenes libres del internet).

En los orbitales con ocho lóbulos, situados equidistantemente, se observa que están alejados lo más posible en el cúmulo de esferas distorsionadas, y esta circunstancia natural se aplica a todos los demás orbitales a excepción de los orbitales esféricos tipo s . En cualquier momento, un solo electrón puede encontrarse en cualquiera de estos lóbulos, y cuando son los dos electrones posibles en el orbital, se complica entender este sistema electrónico alterno.

En los orbitales anteriores se dibuja el borde que encierra la probabilidad de distribución electrónica del 90 por ciento, tal como se estableció esa aproximación ya aceptada. También se ha señalado que en ese borde o frontera la probabilidad de encontrar un electrón es nula, aunque si consideramos un 100 por ciento de probabilidad esto ya no es realmente cierto. La imagen en la Figura 4.14, también obtenida y adaptada del software libre Chemapps, muestra el último orbital $4f$ con la probabilidad muy aproximada al 100 por ciento. De la misma, se puede

señalar que los colores azul y rojo contienen las zonas de mayor probabilidad para ubicar un electrón.

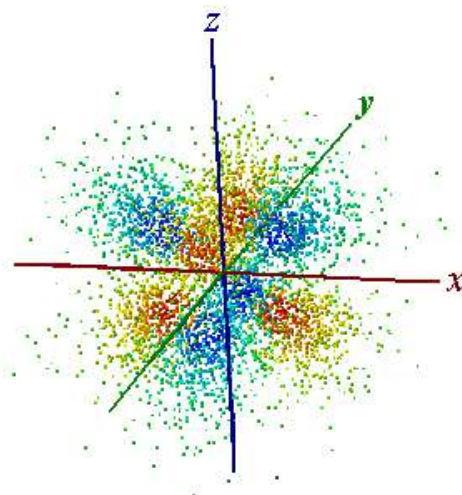


Figura 4.14. Imagen con densidad puntillista del orbital electrónico $4f_{z(x^2-y^2)}$.
(Obtenida y adaptada del software libre Chemapps).

El hecho de que los espacios probables (lóbulos) donde se pueden encontrar los electrones están separados de manera que no es posible acercarlos más sin perder la simetría del sistema, de igual manera dos electrones en un orbital deben estar en cualquier momento menos o más alejados uno del otro, aunque sin estar más cerca de cierta distancia permitida y siempre contenidos en las regiones espacio-energéticas probables. Esto se debe a que existe la tolerancia entre los dos electrones del orbital como resultado de tres factores; la repulsión de sus cargas negativas, los momentos magnéticos de signo contrario en este par de partículas subatómicas y la atracción del núcleo atómico positivo.

Si un electrón está en el centro de un lóbulo donde existe la mayor probabilidad de encontrarse, en su periferia la probabilidad es nula, el otro electrón se podrá encontrar en el centro del lóbulo que está ubicado enfrente, que es complementario de este par de lóbulos y entonces esta distancia entre los electrones sería la **distancia mínima tolerable** en este tipo de orbital. Medida atómica que con seguridad cambia dependiendo del orbital y de los nodos superficiales involucrados.

Este concepto y su importante significancia se basa en que la distribución de probabilidad de un electrón no se determina completamente independiente de otro electrón lo que ya han establecido varios estudiosos del tema desde tiempo atrás (Cohen y Bustard, 1966). Estos

autores han publicado que los orbitales electrónicos como función de onda, la cual se aplica si cada electrón es independiente de otros, es un concepto erróneo estrictamente hablando, cuando hay otro electrón cerca. Lo que conocemos hasta ahora está limitado al análisis del átomo de helio, y no funciona totalmente para átomos con más de tres electrones, aunque sirve como buena aproximación de la estructura de los orbitales en un átomo con varios electrones.

La importancia de los nodos en los orbitales estriba en que las superficies nodales delimitan las nubes de carga negativa y los planos nodales separan los hemisferios de carga electrónica. A manera de resumen se presenta en la Tabla 4.6 la relación entre las capas y subcapas electrónicas con el número y tipo de nodos.

Tabla 4.6. Nodos radiales y angulares en los diferentes orbitales atómicos

Subcapa	Orbital	Nodos radiales	Nodos angulares	
			Horizontal	Vertical
<i>Nítida: 1s</i>	s	1 esférica	0	0
<i>Principal: 2p</i>	p_x	1 lobular	0	1 plano
	p_y	1 lobular	0	
	p_z	1 lobular	1 plano	0
<i>Difusa: 3d</i>	d_{xy}	1 lobular	0	2 planos
	d_{xz}	1 lobular	1 plano	1 plano
	d_{yz}	1 lobular		
	$d_{x^2-y^2}$	1 lobular	0	2 planos
	d_{z^2}	1 lobular / planar	0	2 conos
<i>Fundamental: 4f</i>	f_{xyz}	1 lobular	1 plano	2 planos
	f_{xz^2}	1 lobular	0	3 planos (2 inclinados)
	f_{yz^2}	1 lobular	0	
	f_{z^3}	1 lobular / planar	1 plano	2 conos
	$f_{x(x^2-3y^2)}$	1 lobular	0	

	$f_x(3x^2-y^2)$	1 lobular	0	3 planos
	$f_z(x^2-y^2)$	1 lobular	1 plano	2 planos

A medida que los orbitales se sitúan en capas electrónicas superiores difieren de los orbitales en las capas inferiores en que cada orbital superior tiene un nodo adicional. Por ejemplo, al pasar del orbital $1s$ al $3s$, se localizan tres esferas concéntricas, la esfera de en medio es el orbital $2s$.

Los orbitales $3p$ y $4p$ tienen tres y cuatro nodos, respectivamente conservando un solo plano nodal al considerar que, para este orbital, $l = 1$. Ambos orbitales mantienen el plano nodal ya sea vertical u horizontal. El orbital $3p$ tiene dos superficies nodales en forma de cuatro ovoides, dos de estos fueron adicionados, dos lóbulos encimados a un lado del plano nodal y los otros dos también encimados al otro lado del plano. En el orbital $4p$ hay tres pares de nodos radiales; tres lóbulos u ovoides encimados a cada lado del plano nodal, ya que dos pares de lóbulos fueron adicionados al único en el orbital $2p$. Estos dos casos de orbitales múltiples se muestran en la Figura 4.15.

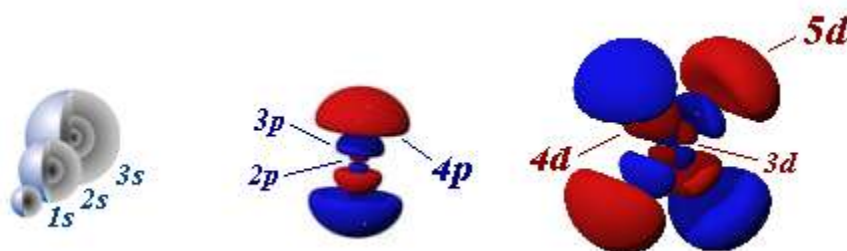


Figura 4.15. Imágenes de orbitales atómicos $3s$, $4p_z$ y $5d_{yz}$ con tres capas electrónicas.

(Estructuras adaptadas de imágenes libres del internet).

Otro ejemplo es la comparación de los orbitales $3d$ y $5d$, cada uno de estos orbitales tiene dos nodos angulares ya sean planos o en forma de cono que separan o envuelven los lóbulos en forma de ovoides ya que $l=2$ y esto se comprueba al observar el número de planos para el orbital $3d$ en la Tabla 4.6. En el orbital $5d$ cada nodo angular se relaciona con tres series de lóbulos unos encima de los anteriores debido a que hay dos nodos radiales que se adicionaron, así que, por obviedad, este orbital es más grande y por lo tanto también se cumple que dos

nodos angulares + tres series de nodos radiales (lóbulos) = $n = 5$ (Ver orbitales encimados tipo d en la Figura 4.15) El software Orbital-explorer utiliza la ecuación siguiente para modelar la **función de onda radial** (R) de cada orbital atómico bajo la dependencia de los números cuánticos n y l así como de la carga nuclear efectiva (Z_{eff}) y del polinomio generalizado de Laguerre (L) aplicado a la teoría de la probabilidad (Li y col., 2022). La ecuación es derivada al aplicar los exponentes orbitales optimizados de Slater, que describen la dependencia radial de los orbitales atómicos en cálculos de mecánica cuántica.

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \cdot \left(\frac{2Z_{\text{eff}}}{n}\right)^{l+3/2} \cdot r^l \cdot e^{-r \cdot Z_{\text{eff}}/n} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r \cdot Z_{\text{eff}}}{n}\right) \quad \dots (4.5)$$

La fórmula de la función de distribución radial se compone de la parte radial que es la ecuación anterior y de la parte angular que combina las funciones seno y coseno del ángulo co-latitud (θ) y el exponencial del ángulo azimut (Φ). La ecuación de la parte angular no se ha escrito debido a que cambia su estructura para cada valor de m_l , asociado éste a cada orbital.

La **función de onda radial** determina la variación que sufre el orbital a cualquier distancia desde el núcleo y la **función de onda angular** define la forma angular del orbital. Con todo esto, se confirma la gran importancia del número cuántico azimutal o angular, l , que se usa en combinación con el número cuántico principal, n , para predecir diversos parámetros en el análisis de orbitales electrónicos.

La Figura 4.16 muestra la **función de distribución radial** (FDR) para los orbitales $2p$, $3p$ y $4p$ en un átomo de germanio [^{32}Ge], cuya configuración electrónica de los átomos de este elemento se puede escribir de manera abreviada y, por ende, más simple, considerando la configuración del gas noble argón con diez y ocho electrones: [^{18}Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$.

Al retomar el análisis de los orbitales electrónicos, la gráfica obtenida y adaptada del mismo software mencionado señala la **distancia radial** (r) desde el núcleo atómico y el área que encierra la **densidad electrónica** para cada orbital. La mayor probabilidad de encontrar un electrón en cada orbital lo indica la parte más alta de cada curva. La gráfica muestra distancias radiales desde el núcleo atómico de: 8 pm, 36 pm y 184 pm (1 picómetro = 1×10^{-12} m), para los

orbitales $2p$, $3p$ y $4p$, respectivamente. Como referencia adecuada, el radio de Van Der Waals para el germanio es de 211 pm, o sea, 2.11 Å.

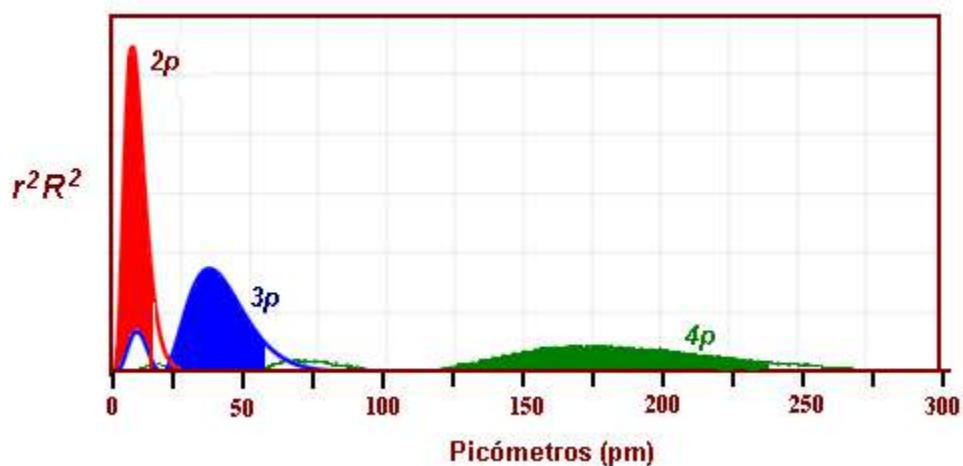


Figura 4.16. Función de la distribución radial para los orbitales electrónicos $2p$, $3p$ y $4p$ del germanio. (Obtenida y adaptada del software libre Orbital-explorer).

El área que contiene el 90 por ciento de la densidad electrónica bajo cada función de distribución radial (orbital) está sombreada con el mismo color de la línea de contención. La carga nuclear efectiva que experimentan los electrones en cada orbital es 28.08, 17.01 y 6.78 considerando el mismo orden ya expuesto para los orbitales. Lo que indica que, en el elemento analizado, los electrones en el orbital $4p$ experimentan aproximadamente un 24 por ciento del efecto de atracción producido por el núcleo positivo respecto a los electrones del orbital $2p$.

Aunque uno de los objetivos del libro es prescindir del uso de ecuaciones complicadas, se ha presentado la ecuación de la **función de onda radial** (Ecuación 4.5) para enfatizar la controversia matemática; entre más pequeña es la partícula o más pequeño es el proceso o el sistema analizado, la ecuación que lo describe es más complicada. De tal manera que los procesos naturales a nivel macroscópico, aquellos que nos afectan directamente, se han descrito por medio de ecuaciones muy simples, provincianas si las clasifica un historiador o las comentara un literato.

De las ecuaciones que han impactado nuestra vida y lo siguen haciendo tercamente, se tiene la ecuación de energía de Einstein, misma que ya fue mencionada en el Capítulo 1. Tal expresión expone la posibilidad de transformar directamente la materia en energía y este gran

científico teórico la propuso usando apenas dos conceptos cotidianos; masa y velocidad. La famosa ecuación es: $E = m c^2$, y aunque la velocidad de la luz está formulada al cuadrado, sigue siendo simple, aunque revestida de cierta elegancia, que inclusive puede resultar familiar para muchas personas que no se consideran estudiosos de la ciencia.

La ecuación de energía de Einstein tiene gran semejanza con otras ecuaciones propuestas o utilizadas en épocas anteriores, como la que propuso Gottfried Wilhem Leibniz en el siglo XVII para definir un tipo de energía y que Leibniz le llamó "fuerza viva" debido a que en ese tiempo aún no se manejaba el concepto de energía. Esa ecuación primitiva tal como fue concebida se escribe así: Fuerza viva = masa x velocidad², que es burdamente la energía cinética que adquiere un cuerpo en movimiento. Por la semejanza de ambas ecuaciones, idénticas se pudiera argüir, y por sus efectos, es sumamente probable que Einstein consideró esa ecuación como referencia para su espectacular propuesta ya que la única diferencia es el tipo de velocidad usada.

Enlaces y orbitales moleculares

Para iniciar este tema complementario se deben de considerar las reglas sobre la **teoría del enlace de valencia**, como la teoría simplificada adaptada de la **teoría de los orbitales moleculares**.

1. Al acercarse dos átomos de manera mutua, su energía potencial comienza a disminuir y se desprende cierta cantidad de energía.
2. Al acercarse los átomos a la distancia crítica, se comienza a absorber energía en vez de desprenderse.
3. Dos electrones de átomos diferentes se pueden acercar considerablemente o con mayor facilidad solo si sus espines son opuestos.
4. Si el acercamiento de los dos átomos es adecuado y la energía del sistema alcanza un mínimo, se puede formar una molécula diatómica que es la más simple y los electrones ocuparán un mismo orbital.
5. Dos orbitales, cada uno en átomos diferentes, se fusionan para formar un orbital molecular que no pertenece a un átomo de manera particular sino a la molécula formada.

6. La energía de la molécula, y la energía del orbital molecular, no es "rígida", y pueden estar variando según las condiciones de su ambiente cercano.
7. Los dos electrones en el nuevo orbital están apareados, o sea, girando cada uno en sentido contrario y formando un enlace covalente.
8. En la formación de la molécula, solo se requiere representar los orbitales formados por el traslape de orbitales atómicos en la capa de valencia.
9. La energía de un orbital molecular es aproximadamente la suma de la energía original de los electrones involucrados.
10. La energía de los orbitales se puede manejar con un significado o interpretación física.
11. Al igual que un conjunto de orbitales atómicos, en un grupo de orbitales moleculares, existe la repulsión entre cada uno de ellos.

De acuerdo con las reglas emitidas, las moléculas se forman al enlazarse diferentes átomos o átomos iguales debido a un intercambio de electrones, ya sea que los comparta uno de los átomos para formar un enlace iónico o que cada átomo comparta un electrón formando así, el enlace covalente.

En el enlace covalente se crea una distancia tolerable o cercanía entre los electrones siempre que estén girando en sentido contrario, con sus espines contrarios y apareados en un orbital molecular que lo forman los dos átomos en cuestión. La ecuación 4.6 representa la manera más simple de la fusión de dos orbitales atómicos para generar un orbital molecular.

$$1s^{\uparrow} + 1s^{\downarrow} = \sigma (s-s) \quad \dots (4.6)$$

Que es la manera somera de representar el orbital molecular entre dos átomos de hidrógeno formando su molécula diatómica homo-nuclear; ver Figura 2.7 para visualizar la representación gráfica de este orbital molecular. Estas representaciones se complican cuando hay otros orbitales moleculares formados en la misma molécula sobre todo si se trata de átomos de diferentes elementos químicos.

En este primer ejemplo hubo el traslape de dos orbitales atómicos *s* dando como resultado un orbital molecular tipo **sigma** (σ) que se origina cuando los orbitales atómicos se unen a lo largo

de un eje cartesiano. La unión de orbitales atómicos $s-s$, $s-p$ y $p-p$ crearán solo orbitales moleculares tipo sigma siempre que se cumpla el requisito anterior, aunque curiosamente no es requisito indispensable que los electrones en el orbital molecular estén girando en sentido contrario uno del otro, es decir, con apareamiento electrónico donde los electrones alcanzan la configuración más estable mediante la compartición de estos electrones.

En otro ejemplo, dos átomos de nitrógeno se acercan hasta alcanzar un estado mínimo de energía, donde cada átomo tiene tres orbitales atómicos con un electrón disponible en cada orbital. Al formar la molécula diatómica homo-nuclear de nitrógeno (N_2), cada átomo está unido al otro átomo mediante tres enlaces covalentes. La manera simple de mostrar la formación de estos orbitales moleculares se da en la siguiente formulación al considerar cada átomo de nitrógeno en su estado basal y solo su capa de valencia, haciendo énfasis en que hay otras representaciones más completas y por obviedad, más complicadas.

Tabla 4.7. Representación de la formación de orbitales moleculares en la molécula de N_2 .

<i>Dos átomos de nitrógeno</i>	<i>Unión de átomos</i>	<i>Orbitales moleculares 2p</i>
$N: 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ $+$ $N: 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	$\rightarrow$	$2s^2$ $N_2: \sigma(p_x) \pi(p_y) \pi(p_z)$ $2s^2$

En este caso, los orbitales $2s^2$, uno en cada átomo de nitrógeno, permanecen sin cambios, traslapándose solamente los orbitales p para crear un orbital molecular tipo sigma (σ) y dos orbitales moleculares tipo pi (π) de acuerdo con la **teoría del enlace de valencia**. Estos últimos enlaces se crean cuando el traslape de los orbitales es lateral y este es el caso ya que la molécula de N_2 se dio la unión de dos orbitales iguales p_y y al mismo tiempo se unieron dos orbitales p_z . El traslape de dos orbitales atómicos p_x da como consecuencia un orbital molecular tipo σ ya que la unión de los dos orbitales es a lo largo del eje x. La formación de varios tipos de enlace se esquematiza en la Figura 4.17.

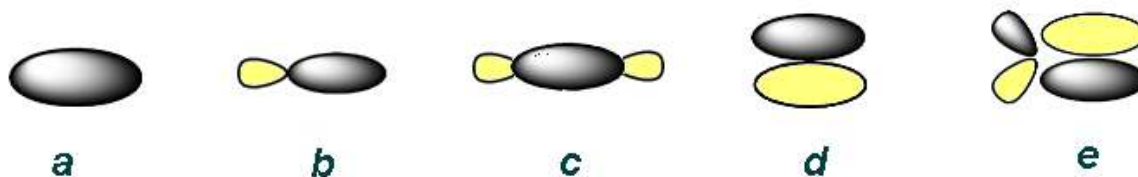


Figura 4.17. Imágenes de la formación de orbitales moleculares tipo sigma y pi en orden de complejidad; a) σ ($s-s$), b) σ (p_x-s), c) σ (p_x-p_x), d) π (p_z-p_z) y e) π ($d_{xz}-p_z$).
(Estructuras obtenidas de imágenes libres en el internet).

En la molécula diatómica homo-nuclear formada con dos átomos de oxígeno (O_2), cuya configuración electrónica basal es $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, con dos electrones no apareados en los dos orbitales externos $2p$, se tiene el traslape de dos pares de orbitales atómicos p_y y p_z para formar dos orbitales moleculares tipo π de acuerdo con la misma teoría mencionada.

En moléculas con más de dos átomos, en donde al menos uno de ellos es distinto a los demás, la teoría del enlace de valencia sigue siendo la manera sencilla de representar enlaces estables entre átomos, aunque se requieran más detalles. Por ejemplo, consideremos la molécula del óxido de litio, misma que ya se analizó en el Capítulo 3, en la que tenemos un átomo de oxígeno unido a dos átomos de litio, Li_2O .

Los dos enlaces O-Li se forman a partir de la superposición de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ con los orbitales $1s$ de los átomos de litio. Ya que los orbitales $2p$ del oxígeno son perpendiculares entre sí, se espera la formación de los orbitales moleculares σ ($p-s$) en acuerdo con la geometría pronosticada en la Figura 4.18, donde se tiene un ángulo de enlace de 90° si el oxígeno se mantiene en su estado basal, sin hibridación de sus orbitales, lo cual no es enteramente cierto.

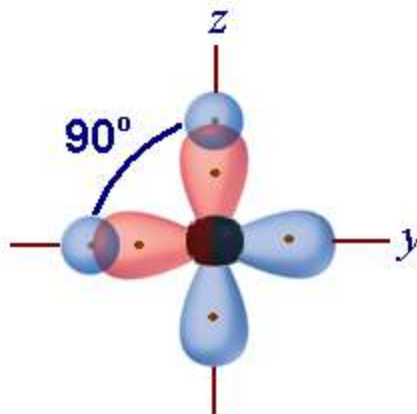


Figura 4.18. Orbitales moleculares enlazantes σ por la superposición hipotética de dos orbitales atómicos $2p$ del oxígeno con los orbitales atómicos $1s$ del litio. En esta imagen el eje cartesiano x es perpendicular al plano de la página. (Estructura adaptada de imágenes libres en el internet).

Orbitales anti-enlazantes sigma y pi

La formación de un enlace enlazante toma lugar cuando los lóbulos de los dos orbitales atómicos tienen diferentes signos, o sea los electrones que se acercan están girando en sentido contrario, aunque se mantiene la repulsión entre estos. Este tipo de enlaces fueron los presentados en los ejemplos anteriores y la densidad electrónica puede estar equitativamente repartida entre los dos átomos, ser muy baja alrededor de uno de ellos o incluso puede ser nula en uno de ellos y atrapada en su totalidad por el otro átomo.

Un orbital molecular anti-enlazante se forma cuando dos átomos aportan un orbital lleno cada uno y así lo mantienen, o cuando los orbitales atómicos están medio llenos (con un electrón) y por diferencias energéticas se acercan sus electrones girando en el mismo sentido. En cada caso, los orbitales se acercan sin traslaparse y se mantienen "unidos" a cierta distancia.

Al contrario de los orbitales moleculares enlazantes, los orbitales anti-enlazantes se forman por el traslape sustractivo de los orbitales atómicos y la densidad electrónica entre los núcleos de los átomos enlazados puede ser nula.

Se considera la unión entre un átomo de litio y un átomo de hidrógeno como un caso particular donde pueden coexistir ambos tipos de enlace. La molécula formada es el hidruro de litio (LiH), molécula diatómica hetero-nuclear, donde el hidrógeno presenta su valencia unitaria pero negativa.

El orbital enlazante en moléculas de *LiH* resulta de la interferencia constructiva, como ya se señaló atrás, entre los orbitales atómicos $2s$ del litio y $1s$ del hidrógeno. Debido a que la energía del orbital del *H* es menor a la del orbital del *Li*, esto contribuye a formar un enlace molecular fuerte y se refleja en la mayor probabilidad de encontrar los electrones alrededor del núcleo del átomo de hidrógeno tal como se muestra en la Figura 4.19a.

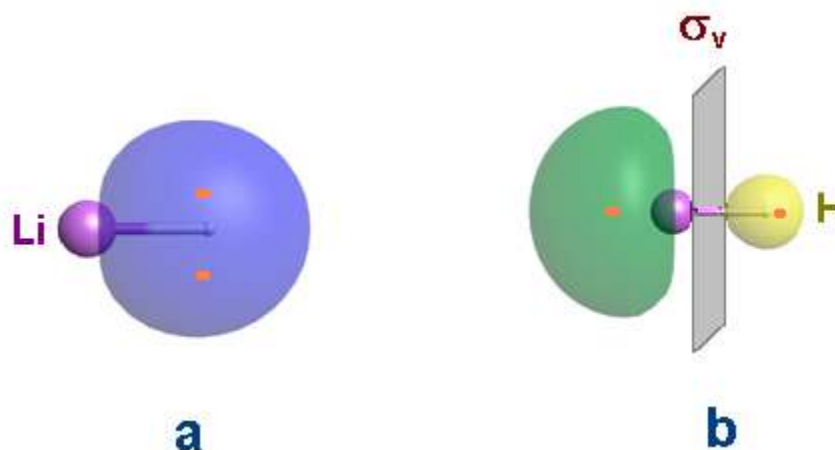


Figura 4.19. Orbitales moleculares enlazante (a) y anti-enlazante (b) para la molécula de *LiH*.
(Orbitales moleculares adaptados de Reisner y col., 2024).

Con la interferencia destructiva de los orbitales atómicos del *Li* y del *H* se forma un orbital molecular “no ocupado” anti-enlazante y se tiene de modo imaginario, un nodo planar vertical que atraviesa el eje inter-nuclear (Figura 4.19b). Por diferencias energéticas, el orbital atómico $2s$ del *Li* contribuye más a la formación de este enlace molecular por lo que la densidad electrónica está fuera del espacio inter-nuclear, caso contrario en el enlace molecular enlazante donde hay la densidad electrónica significativa en el eje inter-nuclear con la escasa probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo de litio (B. Reisner y col., 2024).

Este tipo de enlaces antagónicos se forman en cualquier molécula orgánica o inorgánica y un ejemplo muy ilustrativo es la molécula de benceno (Figura 4.20) donde los orbitales moleculares creados no solo mantienen la simetría de la molécula, sino que los diferentes ordenamientos energéticos entre los átomos involucrados en el orbital molecular se manifiestan notablemente.

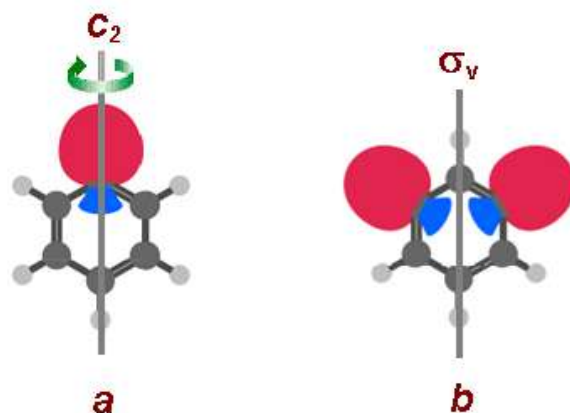


Figura 4.20. Orbitales moleculares enlazantes tipo $\sigma(s-p)$ en el benceno.

(imágenes obtenidas y adaptadas de Greiner y Eriksen, 2023)

Algunos orbitales moleculares en el benceno se forman de la participación de los orbitales atómicos $2p_x$ y $1s$ del carbono y del hidrógeno, respectivamente. Estos pueden tener un nodo planar horizontal de forma individual que pueden ilustrarse con un color diferente, gris, por ejemplo, en la Figura 4.20b. Otra vez, el orbital atómico del hidrógeno es más bajo en energía que el orbital atómico del carbono y esta situación se refleja en la mayor probabilidad de encontrar la densidad electrónica alrededor del átomo de hidrógeno. Es similar al hecho de poner en contacto dos cuerpos sólidos con diferente temperatura, el calor fluye del cuerpo más caliente al más frío hasta obtener un equilibrio energético.

El orbital molecular en la Figura 4.20a guarda simetría invariante ya que se localiza en el eje C_2 de la molécula y pareciera partido a la mitad, mientras que los dos orbitales moleculares en la Figura 4.20b son orbitales simétricos equivalentes y en este caso el eje C_2 hace las veces de un plano vertical y cada orbital, la imagen en el espejo.

Un orbital molecular anti-enlazante tipo π entre dos orbitales atómicos que no sean orbitales esféricos s también se forma debido a la interferencia destructiva. Un orbital molecular de esta clase se ilustra en la Figura 4.21 donde se nota la repulsión entre los lóbulos de polaridad contraria en los orbitales atómicos p_z de dos átomos diferentes. En la figura se nota que el orbital molecular $\sigma(s-s)$ también es anti-enlazante, ya sea que estos orbitales atómicos esféricos están llenos ($2s^2$, por ejemplo), o que los dos electrones, uno en cada orbital atómico, están girando en el mismo sentido ($\uparrow\uparrow$), aumentando la repulsión entre ellos y disminuyendo su estabilidad.

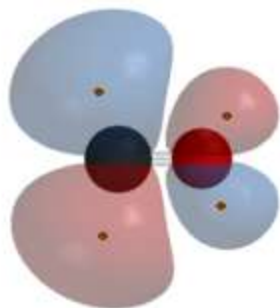


Figura 4.21. Imagen de un orbital molecular anti-enlazante $\pi(p_z)$ en la molécula diatómica heteronuclear. Los electrones se han ubicado donde hay la mayor probabilidad de encontrarlos.
(Orbital adaptado de imágenes libres del internet).

Orbitales híbridos s-p-d

Antes de comenzar con esta sección, se deben considerar los siguientes puntos que son importantes para entender la hibridación:

1. Los orbitales híbridos solo se forman en los átomos que mantienen enlaces covalentes.
2. Los orbitales híbridos tienen formas y orientaciones diferentes a los orbitales atómicos.
3. Se produce un número de orbitales híbridos igual al número de orbitales atómicos que se combinaron para formar la molécula.
4. Los orbitales híbridos pertenecientes a un conjunto son equivalentes en forma y energía.
5. El tipo de orbitales híbridos que se forman en un átomo enlazado depende de la geometría que resulta del acomodo de los pares de electrones, o sea, de la orientación de las regiones electrónicas.
6. Los orbitales híbridos en moléculas forman enlaces σ , mientras que los orbitales no hibridados forman enlaces π .
7. Un orbital híbrido es la combinación de orbitales atómicos que se alinean a lo largo de un eje cartesiano para describir la distribución electrónica en los enlaces moleculares.
8. Además de los lóbulos principales, se forman lóbulos pequeños que se orientan en direcciones opuestas y que determinan regiones con baja densidad electrónica.

Orbitales moleculares híbridos *sp*

En este proceso de hibridación se combina un orbital atómico *s* con uno de los orbitales atómicos *p* para dar lugar a dos orbitales híbridos *sp* equivalentes que se orientan linealmente con un grado de similitud respecto al orbital atómico *p_x*. El orbital *s* debe estar lleno para que uno de los electrones adquiera energía, se excite y salte a ocupar un orbital atómico *p* vacío, comúnmente en el siguiente subnivel energético, para obtener dos orbitales *sp* medio vacíos, con un electrón cada uno disponibles para acoplarse con electrones de orbitales de átomos cercanos.

El proceso de hibridación *sp* se ilustra en la Tabla 4.8 considerando solamente la capa de valencia *n*=2. Al observar la configuración electrónica de la capa de valencia, se nota que el siguiente subnivel de energía está a la derecha de cada codificación.

Tabla 4.7. Representación de la formación de orbitales moleculares híbridos *sp*.

Orbitales atómicos <i>s</i> y <i>p</i>	Hibridación	Orbitales híbridos <i>sp</i>
$2s^2 \ 2p_x \ 2p_y \ 2p_z$ $\uparrow\downarrow \ _ \ _ \ _$	$\rightarrow$	$2s^1 \ 2p_x^1 \ 2p_y \ 2p_z$ $\uparrow \ \uparrow \ _ \ _$ $sp \ \ sp$

La capa electrónica anterior que es la más cercana al núcleo (capa K) definida por la codificación $1s^2$, es un orbital esférico que se puede añadir en los esquemas de los orbitales híbridos a semejanza del mostrado en la Figura 4.21.

Los dos orbitales *sp* se orientan 180° uno del otro tal como se muestra en la Figura 4.22 que muestran dos conjuntos de probabilidades en el espacio que no se pertenecen uno del otro, y formando dos regiones de densidad electrónica lo más separadas posible.

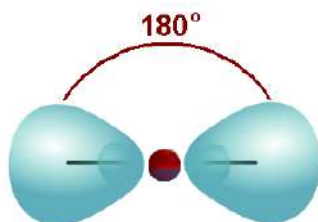


Figura 4.22. Geometría de los orbitales moleculares híbridos sp . Como posibilidad, se ha colocado el orbital $1s^2$ entre los lóbulos. La ubicación de los dos electrones del orbital puede encontrarse con más probabilidad, cada uno en el centro de su lóbulo. (Adaptado de imágenes libres del internet).

Orbitales moleculares híbridos sp^2

La hibridación sp^2 resulta de la combinación de un orbital s , y dos orbitales p para producir tres orbitales híbridos idénticos o tres regiones electrónicas con orientación trigonal plana. Los dos orbitales p hibridados son los siguientes en la escala energética; p_x y p_y , un tercer orbital p_z , permanece o se queda en la forma no hibridada.

Tabla 4.7. Representación de la formación de orbitales híbridos sp^2 .

Orbitales atómicos s y p	Hibridación	Orbitales híbridos sp^2
$2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y$ $2p_z$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ — —	→	$2s^1$ $2p_x^1$ $2p_y^1$ $2p_z$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — sp^2 sp^2 sp^2

En este caso, los tres orbitales sp^2 se orientan 120° uno respecto del otro (Figura 4.23) que muestra tres dominios electrónicos que no se pertenecen uno del otro y bien separados debido a la repulsión entre los electrones, uno en cada orbital híbrido.

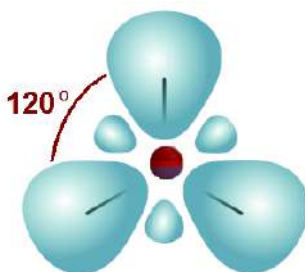


Figura 4.23. Geometría de los orbitales moleculares híbridos sp^2 . En las imágenes de estos

orbitales, se ha exagerado la esbeltez de sus densidades electrónicas.

(Orbital adaptado de imágenes libres del internet).

Orbitales moleculares híbridos sp^3

Los orbitales atómicos híbridos pueden resultar de la combinación de un orbital s y los tres orbitales p del siguiente nivel energético para generar cuatro orbitales híbridos sp^3 . En un primer proceso se requiere que los dos primeros orbitales atómicos p ya estén medio llenos, que no es el único caso como se intuye. El esquema en la siguiente tabla presenta este proceso de hibridación.

Tabla 4.8. Representación de la primera formación de orbitales híbridos sp^3 .

Orbitales atómicos s y p	Hibridación	Orbitales híbridos sp^3
$2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y^1$ $2p_z$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $_$	→	$2s^1$ $2p_x^1$ $2p_y^1$ $2p_z^1$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ sp^3 sp^3 sp^3 sp^3

Los orbitales atómicos híbridos son idénticos y se acomodan cada uno en la esquina de un tetraedro (ver Figura 4.24), por supuesto lo más separado posible de tal manera que se orientan en ángulos de enlace de 109.5° .

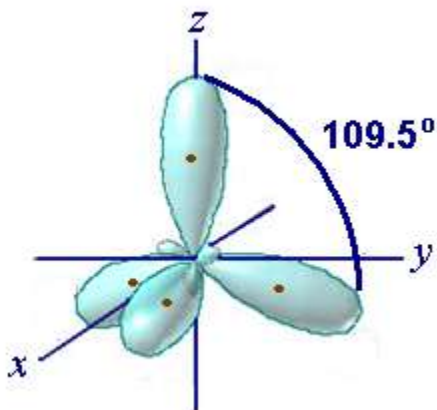


Figura 4.24. Representación de los cuatro orbitales híbridos sp^3 alrededor de un átomo con la mayor probabilidad de encontrar los electrones.

(Orbital adaptado de imágenes libres del internet).

En varias imágenes de orbitales híbridos, los lóbulos menores de acompañamiento se omiten para mayor claridad, lo cual no indica que estos no tienen alguna función, ya que en ciertas situaciones pueden estar asociados con enlaces secundarios o interaccionar débilmente con átomos al formar moléculas. La segunda combinación para generar cuatro orbitales híbridos sp^3 se da también entre un orbital s y los tres orbitales p siguientes. En este proceso particular los tres orbitales atómicos p están medio llenos. Este proceso se presenta en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Representación de la segunda formación de orbitales híbridos sp^3 .

Orbitales atómicos s y p	Hibridación	Orbitales híbridos sp^3
$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	→	$2s^1 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ $\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ $sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3$

Hay un orbital atómico que permanece lleno y podría ser el caso del átomo de nitrógeno al combinarse con tres átomos de hidrógeno para dar como resultado la molécula inorgánica gaseosa muy importante, el amoníaco, NH_3 .

La tercera combinación para generar cuatro orbitales híbridos sp^3 se da también entre un orbital s y los tres orbitales p siguientes. En este proceso particular el orbital atómico p_x está lleno y los otros dos orbitales atómicos p están medio llenos. El esquema de este proceso de hibridación se da en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Representación de la tercera formación de orbitales híbridos sp^3 .

Orbitales atómicos s y p	Hibridación	Orbitales híbridos sp^3
$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	→	$2s^1 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ $\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow$ $sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3$

Aquí hay dos orbitales atómicos que permanecen llenos y podría ser el caso del átomo de oxígeno al combinarse con dos átomos de litio para dar como resultado la verdadera combinación de orbitales moleculares para crear la molécula de óxido de litio, Li_2O , misma que

fue analizada en párrafos anteriores. La Figura 3.16b representa la geometría tetraédrica real de las regiones electrónicas alrededor del átomo de oxígeno, así como la orientación resultante de los orbitales moleculares en el Li_2O . De manera particular, la configuración electrónica de enlace de esta molécula inorgánica, su explicación detallada, así como el orden de enlace se puede consultar la sección; *Simetría de los orbitales* del Capítulo 3.

Traslape de orbitales híbridos sp y sp^3

El cinc [^{30}Zn], con treinta electrones alrededor del núcleo presenta la siguiente configuración electrónica abreviada [^{18}Ar] $4s^2 3d^{10}$ que ya excitado mostrará la hibridación sp cuando un electrón $4s^2$ brinque al orbital $4p_x$, en la misma capa de valencia $n=4$, para crear dos orbitales híbridos medio llenos y dispuestos a combinarse con orbitales de un átomo vecino.

Por otro lado, el carbono [6C] puede presentar hibridación sp^3 en la capa de valencia L , de acuerdo con la configuración electrónica resultante; $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Al hibridarse los orbitales atómicos, los cuatro electrones de valencia se reparten en los cuatro orbitales recién creados. Uno de estos electrones se puede emparejar con un electrón no apareado del átomo de cinc superponiendo sus orbitales híbridos durante la formación de los enlaces Zn-C.

Si se repite el paso anterior con otro átomo de carbono dando la disposición lineal C-Zn-C. Cada carbono aún tiene tres orbitales disponibles que se pudieran acoplar a los orbitales $1s$ de tres átomos de hidrógeno [1H]. Todo este proceso que se ha descrito paso a paso da como resultado la molécula organometálica líquida y volátil con un olor desagradable pero muy importante como agente reductor; el di-metilo de cinc, $Zn(CH_3)_2$.

Al seguir las reglas establecidas, la combinación de orbitales atómicos deben formar los enlaces C-Zn mediante dos orbitales moleculares anti-enlazantes tipo σ debido a que, en cada orbital, se combinan dos electrones que giran en el mismo sentido, uno en el orbital atómico sp^3 del carbono y otro en el orbital atómico sp del cinc. Un esquema de los orbitales moleculares en esta molécula compuesta se presenta en la Figura 4.25.

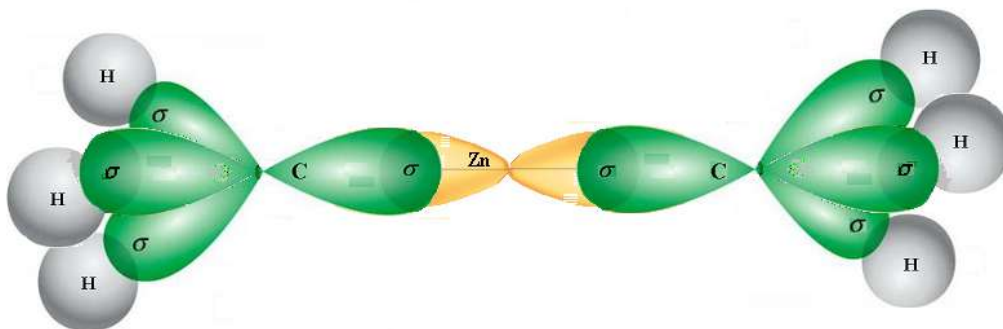


Figura 4.25. Esquema del traslape de orbitales híbridos y orbitales atómicos en el $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.

El átomo de cinc se ha dibujado de manera sencilla y solo aparecen sus orbitales *sp*.

(Orbitales adaptados a la molécula analizada de imágenes libres del internet).

. En principio, todos los enlaces moleculares son *sigma* ya sean enlazantes C-H o anti-enlazantes Zn-C, debido a que ambos átomos combinan orbitales hibridados. Si se considera que el átomo de cinc puede dar vuelta, ya que solo mantiene dos enlaces a lo largo de un eje cartesiano, hay la posibilidad de que acomode el giro de los electrones para aparearlos con los electrones solitarios del cuarto orbital híbrido del carbono, creando así dos enlaces enlazantes $\sigma(\text{Zn-C})$.

Lo anterior no puede pasar en la molécula de formaldehído (CH_2O), como ejemplo de contraste debido a que el átomo central de carbono está enlazado al oxígeno mediante dos enlaces, *sigma* y *pi* que tienen un carácter anti-enlazante lo que impide que cualquiera de estos dos átomos pueda voltearse.

Esto da pie a la interrogante siguiente; ¿en el caso del $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ y en casos similares existen en todo momento enlaces sigma enlazantes y anti-enlazantes asociados al átomo central? La respuesta es que hay preferencia por los orbitales enlazantes ya que se ha demostrado que la rotación de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) alrededor de los enlaces σ se produce fácilmente sin esperar que el viraje lo haga el átomo de cinc y estos enlaces covalentes, con los dos electrones girando en sentido contrario, son fuertes y más estables.

En los extremos de la molécula analizada se forman tres enlaces covalentes fuertes y equivalentes entre un átomo de carbono y tres átomos de hidrógeno con disposición geométrica trigonal no planar, lo que da alta estabilidad a los grupos metilo en la molécula. El di-etilo de cinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$, aunque similar en estructura, es un poco más detallada la configuración de

los orbitales moleculares, y obviamente sus propiedades son muy diferentes; su uso principal es como medicamento en el tratamiento de la sífilis.

De manera complementaria, un diagrama de los orbitales involucrados en la configuración electrónica de enlace de algunas moléculas inorgánicas y orgánicas, la explicación detallada de esa configuración, lo mismo que el orden de enlace de cada molécula se puede consultar en el Capítulo 4 de una obra anterior (Medina-Valtierra y Camarillo-Martínez, 2023). Así, los lectores inquietos podrán obtener la información señalada respecto a la anterior molécula propuesta y a las siguientes como sobria evaluación o como simple ejercicio.

Traslape de dos orbitales híbridos sp^3

La estructura de la molécula de etano presenta dos átomos centrales de carbono con cuatro orbitales híbridos sp^3 , apuntando cada uno a las esquinas de un tetraedro. Dos de estos orbitales se traslapan, uno de cada átomo, y los tres orbitales híbridos sp^3 restantes se superponen cada uno con un orbital s de un átomo de hidrógeno para formar enlaces $\sigma(\text{C-H})$. El esquema de los orbitales de enlace del etano, todos del tipo sigma (σ), se muestra en la Figura 4.26. Los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) no están inmóviles y su orientación es cambiante. Además, los electrones en cada orbital no dejan de ser inquietos lo que provoca la imagen de molécula vibrante.

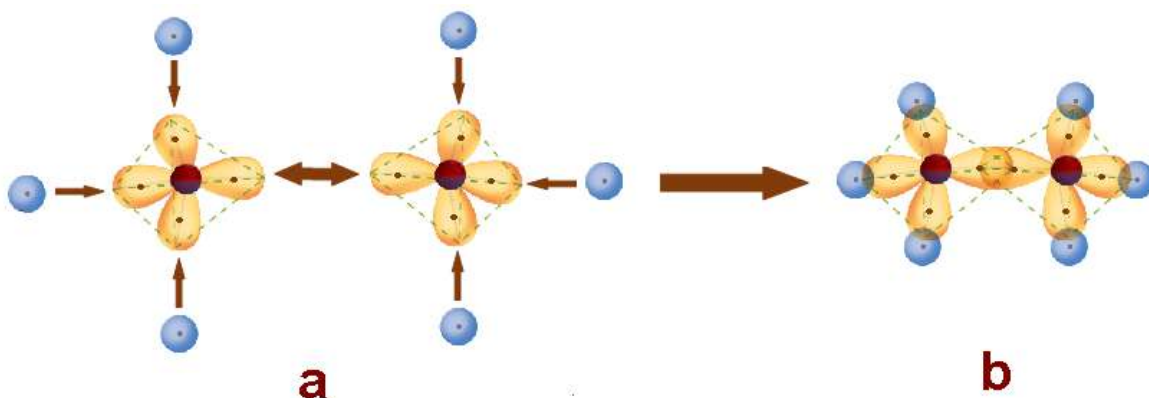


Figura 4.26. Esquema del acercamiento de orbitales atómicos híbridos a) y su traslape para formar orbitales moleculares en el etano b).
(Orbitales adaptados de imágenes libres del internet).

En la formación de esta molécula, catorce electrones participan, ocho de los dos carbonos $2(2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$ y los seis electrones de los átomos de hidrógeno $6(1s^1)$ dan la configuración electrónica de enlace de esta molécula orgánica.

La configuración indica que tres electrones en cada átomo de carbono se combinan con los electrones de tres hidrógenos para formar los seis orbitales moleculares de los extremos de la molécula. El orbital molecular que enlaza a los dos carbonos se forma con dos electrones, uno en cada orbital sp^3 de los átomos tal como se muestra en la Figura 4.24. Al traslaparse los cuatro orbitales del átomo de carbono, se mantiene la orientación tetragonal de aquellos a pesar de que, en la formación de moléculas orgánicas, sus ángulos de enlace sufran leves distorsiones. Sobre lo visto, se pueden comentar reglas adicionales para un mejor entendimiento de la disposición de los orbitales moleculares.

- a) Un átomo central rodeado por solo dos dominios o regiones de densidad electrónica de valencia mostrará hibridación sp . Este es el caso del Zn en el di-metilo de cinc.
- b) Tres regiones de densidad electrónica, de cualquier naturaleza, alrededor de un átomo central, definen la hibridación sp^2 . El boro [4B] presenta este tipo de hibridación en su capa de valencia; $(2s^1 2p_x^1 2p_y^1)$ en varias moléculas inorgánicas, como el tricloruro de boro (BCl_3)
- c) Por consecuencia, un átomo central o uno de los átomos centrales en moléculas presenta hibridación sp^3 , si está rodeado por cuatro dominios o regiones electrónicas, ocupadas estas por un solo electrón. No solo el carbono en el etano y enlazado en otros alcanos presenta geometría sp^3 tetragonal de sus orbitales atómicos híbridos, también el fósforo [${}^{15}P$] y el nitrógeno [7N], cuyas configuraciones híbridadas son; $3s^1 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ y $2s^1 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, respectivamente, mantienen esa orientación en moléculas inorgánicas.

Hibridación y creación de orbitales sp^3d y sp^3d^2

De acuerdo con la nomenclatura de estos tipos de hibridación se combinan orbitales atómicos s , p y d de la misma capa de valencia lo que supondría que esto sucede en átomos

que tengan diez y nueve electrones o más, es decir, átomos que ya tengan un tercer periodo o capa electrónica $n = 3$ donde aparecen por primera vez orbitales tipo d . que es el caso del potasio [^{19}K] el cual presenta su configuración electrónica en el tercer periodo; $3s^2 3p^6 3d^1$, Sin embargo el átomo de potasio es muy pasivo ya que solo puede combinar un electrón con átomos que lo soliciten arduamente y esto se debe en parte por el número de protones, que es el mismo número de los electrones, apenas un protón y un electrón más que los que presenta un átomo casi inerte, el gas noble llamado argón. En el potasio, con su configuración electrónica abreviada; [^{18}Ar] d^1 , sus protones están muy cerca al número mágico de 18 protones, entre otros números mágicos, que proporcionan gran estabilidad en un átomo.

Si se va hacia atrás del argón en el mismo periodo de la Tabla Periódica, con el fin de analizar átomos con menos electrones, se encuentran átomos que son capaces de excitarse lo suficiente para crear la subcapa $3d$ al hacer saltar un electrón del orbital $3s^2$ por encima de los orbitales $3p$ que deben de estar al menos medio llenos, y que es el caso del fósforo con 15 electrones [^{15}P] cuya configuración electrónica de su capa de valencia es: $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$. De esta manera, los cinco orbitales sp^3d se forman con la combinación de un orbital atómico s , los tres siguientes orbitales p y un primer orbital d .

El átomo de fósforo puede presentar configuración híbrida diferente a la presentada en un párrafo anterior, que corresponde a la configuración electrónica más energizada y conservando sus tres orbitales $3p$ medio llenos cuando un electrón del orbital atómico $3s$ salta y se posiciona en el primer orbital $3d$, resultando la nueva configuración; $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1$ con cinco orbitales manteniendo un electrón cada uno dispuestos a formar cinco enlaces con átomos vecinos que tengan un electrón disponible para aparearse. Este conjunto de orbitales híbridos forma dos pirámides encontradas con estructura trigonal y cada lóbulo híbrido apunta a un vértice de esta estructura geométrica, de tal manera que la orientación bi-piramidal de los cinco orbitales conducen a formación de tres ángulos de 120° y cuatro de 90° como se pueden observar en la Figura 4.27.

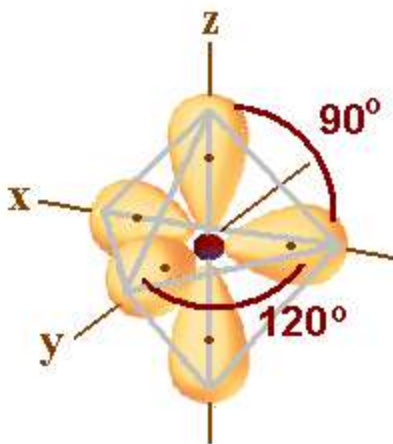


Figura 4.27. Los cinco orbitales híbridos sp^3d están representadas por cinco regiones de densidad electrónica distribuidos simétricamente alrededor del núcleo atómico. En la imagen, la estructura bi-piramidal está señalada con líneas grises sobrepuestas a los orbitales hibridados.

(Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

Un caso algo diferente lo presenta la hibridación del azufre [^{16}S] y el cloro [^{17}Cl] con uno y dos orbitales $3p$ llenos, $3s^1 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1$ y $3s^1 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1 3d_{xy}^1$, respectivamente. Esto indica que el azufre bajo esta forma de hibridación solo puede formar cuatro enlaces y el cloro podrá formar solo tres ya que dos de sus orbitales $3p$ se mantienen llenos con sus dos electrones apareados. Ejemplos notables de compuestos que mantienen esta hibridación en el azufre y en el cloro son; el tetra-fluoruro de azufre, SF_4 , el ácido sulfuroso, H_2SO_3 y el ácido cloroso, HClO_2 .

De manera semejante a la hibridación sp^3d , se forman los seis orbitales híbridos sp^3d^2 que, así como se escribe su codificación, es mediante la combinación de un orbital atómico s , los tres siguientes orbitales p y los dos primeros orbitales d . El átomo de azufre también puede conllevar este tipo de hibridación por lo que se requiere que un electrón p_x salte hacia un segundo orbital d para producir la nueva configuración electrónica con seis orbitales semillenos; $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1 3d_{xz}^1$.

El mecanismo de las hibridaciones $s-p-d$ es muy semejante a las anteriores $s-p$, solo se involucra un siguiente orbital, y los saltos de electrones siempre son de orbitales llenos a orbitales vacíos o inclusive a orbitales semillenos. Esta semejanza justifica la omisión de otras tablas para representar la formación de estos nuevos orbitales híbridos.

Con su configuración hibridada, el átomo de azufre es capaz de enlazar hasta seis átomos que tengan un solo electrón disponible en su capa de valencia que son los casos del flúor y del cloro en su estado basal, el hexafluoruro de azufre como ejemplo; el hexa-fluoruro de azufre, SF_6 . Este nuevo conjunto de orbitales híbridos forma un octaedro ya que cada lóbulo se dirige a uno de los vértices de la estructura geométrica mostrada en la Figura 4.28, de tal manera que, en este caso, la orientación de los seis orbitales forman solo ángulos de 90° entre cada uno de estos lóbulos. Los electrones señalados en los orbitales no permanecen inmóviles, su ubicación solo representa la mayor probabilidad de encontrarlos.

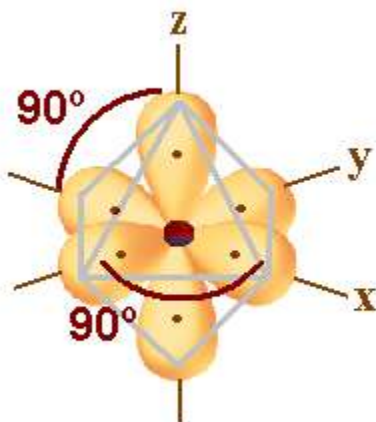


Figura 4.28. Imagen de los seis orbitales híbridos sp^3d^2 con los seis electrones encerrados en las regiones de densidad electrónica. En esta imagen, la estructura octaédrica está señalada con líneas grises sobrepuestas a los orbitales hibridados.

(Estructura adaptada de imágenes libres del internet).

Otros átomos más pesados también pueden generar este tipo de hibridación cuando se energizan. De varios de estos átomos se toma como ejemplo el yodo [^{53}I] con cincuenta y tres electrones girando intensamente alrededor del núcleo a semejanza de abejas en torno a su panal. La configuración basal del yodo es: $5s^2 5p_x^2 5p_y^2 5p_z^1$ en la capa de valencia ubicada en el quinto nivel electrónico $n = 5$. Desde cada uno de los orbitales llenos $5s$ y $5p_x$, que son opciones posibles, se produce el salto anunciado de un electrón hacia la región probable que corresponde a los orbitales $5d$.

El anterior fenómeno natural se produce porque un orbital lleno es un sistema menos estable que un orbital semilleno debido a la inminente repulsión de los dos electrones en el mismo orbital. Después de la hibridación, la configuración electrónica del yodo queda así; $5s^1 5p_x^1 5p_y^2$

$5p_z^1 5d_{xy}^1 5d_{xz}^1$ manteniendo un orbital lleno en uno de los lóbulos formados. Esta configuración da la posibilidad de enlazar cinco átomos, cada uno ávido de encontrar en su camino un electrón disponible, aunque si son seis átomos que soportar, se formará un ion positivo monovalente, Ejemplos: la sal inorgánica, penta-bromida de yodo, $I\text{Br}_5$ y el ion de otra sal; el hexa-fluoruro de yodo, IF_6^+ . De aquí se puede dar la siguiente conclusión preliminar: cuando un átomo no metálico se combina con otro no-metal, se forma un compuesto particular que se clasifica como sal inorgánica, moléculas que suelen ser muy estables al calor.

CAPÍTULO 5

La interacción fotones-átomos y sus aplicaciones

La radiación electromagnética

El espectro electromagnético completo es un grupo de radiaciones con diferente longitud de onda, frecuencia y energía, que son parámetros incluyentes a cada tipo de radiación y estrechamente relacionados entre sí. La radiación se compone de fotones con distintas características y ordenados de acuerdo con su longitud de onda. La radiación va desde ondas de radio con la mayor longitud de onda, y por consiguiente compuestas de fotones con la menor energía, hasta rayos gamma que se producen con las interacciones entre las partículas nucleares y que son muy energéticos por presentar la menor longitud de onda.

El espectro más extenso conocido, lo proporciona la radiación solar el cual tiene en su banda central el espectro visible compuesto por la serie de fotones cuya longitud de onda varía entre los 400 y los 700 nm, rango que nuestros ojos son capaces de percibir directamente como toda la gama de colores. Antes del espectro visible y después de las ondas de radio, se posicionan las microondas y la radiación infrarroja la cual da la sensación de calor cuando la persona se expone a la radiación solar. Después del espectro visible y antes de los rayos Gamma, se encuentra la radiación ultravioleta y los rayos x también muy energéticos con la capacidad de penetrar el cuerpo humano (Ver algunas características del espectro solar en la Figura 5.1).

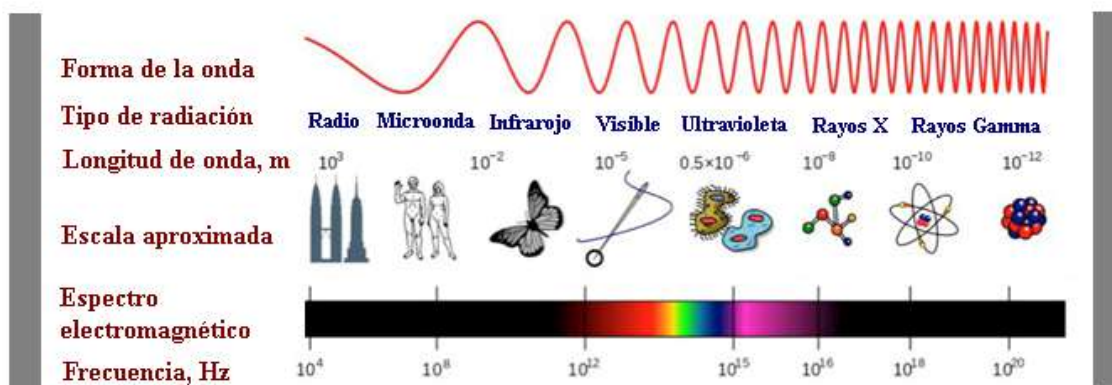


Figura 5.1. Espectro completo de la radiación electromagnética. En la parte superior se hace la comparación entre los tamaños de la longitud de onda y cosas, seres vivos o átomos.

(Espectro adaptado de imágenes libres del internet).

Adicionalmente y como curiosidad, casi en el centro del espectro visible se tiene el color amarillo que es el color del Sol y que corresponde al color que emite un cuerpo caliente a temperaturas alrededor de los $5,000^{\circ}\text{C}$. Es posible que en tiempos anteriores el Sol se veía entre amarillo y verde ya que hace millones de años tenía mayores temperaturas y el color verde corresponde a energías del fotón un poco mayores a la del fotón amarillo. Como complemento se puede decir que un fotón es la partícula elemental sin masa y sin carga que constituye la unidad básica de la radiación electromagnética. Los fotones se comportan como partículas y como ondas porque mantienen ciertas cantidades de movimiento y de energía, respectivamente adjudicadas. En la Figura 5.2 se simula la instantánea de la forma en que salen disparados los fotones de una fuente de luz o de un cuerpo luminoso.

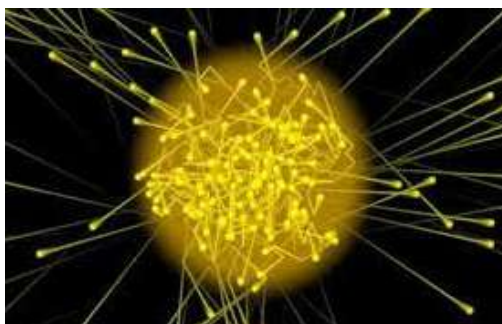


Figura 5.2. Fotones emergiendo desde una fuente de luz.

(Figura obtenida de imágenes libres del internet).

Hay diferentes tipos de fotones y su función como partículas fundamentales es aportar radiación. El agrupamiento convencional de los fotones en franjas secuenciales es para facilitar un manejo práctico, aunque su separación es de forma natural lo que es la característica primordial de la radiación. Los fotones pueden ser visibles o invisibles para el ojo humano dependiendo de su longitud de onda y, por consiguiente, de la energía que portan. Para detectar y analizar aquellos fotones que son invisibles, aunque también los visibles, es necesario el uso de equipos y técnicas especializadas.

En el caso teórico y de acuerdo con la Figura 5.1, no hay dos puntos del espectro electromagnético con los mismos valores de energía, frecuencia y longitud de onda. En

cualquier franja electromagnética con determinado ancho espectral los valores de esos parámetros deben ser distintos punto a punto o, mejor dicho; fotón a fotón.

Toda la materia emite diversos tipos de radiación ya que está compuesta de moléculas, átomos y partículas fundamentales y estas son capaces de emitir diferentes frecuencias debido a sus movimientos naturales, Por obviedad, si la temperatura del material es alta, la intensidad de las radiaciones es mayor. El cuerpo humano emite radiaciones que solo se pueden detectar con un equipo especial y a temperatura normal, las personas irradian más intensamente en el infrarrojo, radiación que se puede detectar con lentes apropiados para tal fin, como las gafas de visión nocturna.

El espectro electromagnético más conocido es el que proporciona la refracción de la luz visible por la lluvia y que se conoce como arco iris. Al pasar la luz blanca por las gotas de agua, aquella se descompone en siete colores, del violeta al rojo pasando por el verde que está en el centro, ya que cada color es un grupo de ondas con diferente longitud y energía. La longitud de onda es la distancia entre el inicio y el término de la onda y la energía es el número de veces que el campo electromagnético de un fotón vibra por segundo. La notable diferencia en la frecuencia que presentan las ondas provoca que los colores se separen de forma ordenada en grupos de fotones o franjas de radiación.

De los estudios de dispersión de la luz se sabe que el ojo humano es más sensible al color azul que al violeta, de tal manera que se puede afirmar que el color rojo se percibe bien ya que está en uno de los extremos del espectro visible con longitud de onda de 700 nm y por lo tanto con la energía mínima necesaria para excitar la retina del ojo.

Todo lo que percibe el ojo humano y consecuentemente lo transmite al cerebro es debido a la reflexión de cierto tipo y número de ondas de tal manera que si algo lo vemos de color verde es porque ese objeto absorbe el resto de los colores en el espectro visible, del espectro invisible no se sabe o no se percibe directamente. Se puede concluir que un objeto blanco no absorbe ningún color y, por el contrario, un objeto negro absorbe toda la radiación del espectro visible y muy probablemente parte de radiación invisible como algunas longitudes de onda del infrarrojo que las absorben los enlaces moleculares.

¿Pero qué sucede en la percepción de un color distinto a los colores del espectro visible? El color rosa, por ejemplo, es la combinación adecuada de frecuencias rojas y azules. No es la combinación de toda la franja roja y toda la franja azul, solo se combinan algunas líneas o puntos

de esas franjas lo que confirma que en determinadas franjas no todos los fotones tienen los mismos parámetros, o sea, no son iguales. Adicionalmente, las diferentes frecuencias que se combinan para un cierto color, no es necesario que sean de franjas vecinas y eso da a pie a que se exista un inmenso número de combinaciones.

Principios de las espectroscopías atómica y molecular

Un espectro atómico de emisión es el análisis de las ondas electromagnéticas emitidas por un material excitado que puede suceder en acuerdo con su longitud de onda. El espectro emitido por los átomos de un elemento se compone de ciertas bandas o líneas de energía en todo el espectro electromagnético, y obviamente en la región del visible, se obtienen líneas de colores en un número limitado, que es el espectro que podemos detectar de forma más práctica. En este patrón energético, la posición de las líneas y su número es característico de cada elemento y es usado para su identificación. A manera de ejemplo se presenta en la Figura 5.3 el espectro de un elemento desconocido; donde la posición de las franjas obtenidas después de su excitación es la base para la identificación química y mediante técnicas propias del espectrofotómetro, es posible calcular su concentración en muestras.

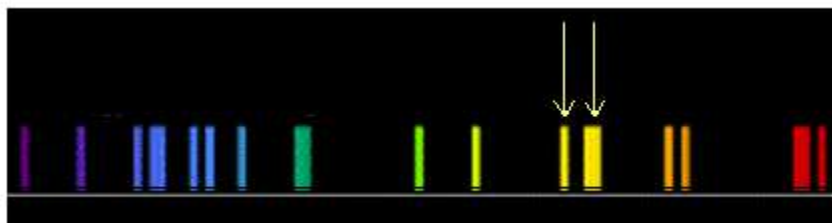


Figura 5.3. Espectro de emisión de un elemento químico desconocido.

(Figura obtenida y adaptada de imágenes libres del internet).

De manera contraria al fenómeno anterior, el espectro de absorción también sirve para identificar un elemento químico cuando los átomos iguales que lo componen absorben solo ciertas líneas del espectro y que son las mismas que emiten al excitarse. La siguiente figura corresponde al espectro de absorción del mismo elemento desconocido.



Figura 5.4. Espectro de absorción del mismo elemento químico desconocido.
(Figura obtenida y adaptada de imágenes libres del internet).

Se puede notar la similitud entre los dos espectros; las franjas de emisión que se detectaron son líneas o franjas vacías en el espectro de absorción que también sirven para identificar ese elemento químico. En el espectro de emisión se señalan con flechas dos franjas observadas; por el contrario, en el espectro de absorción esas líneas no aparecen, también señaladas, ya que el elemento analizado las absorbió.

¿Qué sucede si hacemos incidir un haz de radiación con una única longitud de onda sobre los átomos de un elemento? Si esta longitud de onda está en correspondencia con la absorción de este elemento, este procedimiento puede ser usado para identificar dicho elemento e inclusive para cuantificarlo. Esto es posible usando la lámpara de emisión del elemento a analizar; en combinación de un dispositivo en el equipo que seleccione un estrecho rango de longitudes de onda o bien, solo la franja del espectro que interese para mayor precisión en las medidas (Figura 5.5).



Figura 5.5. Porción de un espectro de emisión con franjas de emisión bien definidas y aisladas.
(Figura obtenida y adaptada de imágenes libres del internet).

¿Y si esta misma técnica se aplica sobre un grupo de moléculas ya sean iguales todas ellas o mezclas de la misma familia molecular? En este caso, si la longitud de onda de la radiación

incidente es la adecuada se producen varios efectos importantes en los orbitales moleculares excitando y modificando los enlaces de las moléculas. La detección de estos cambios sirve para identificar y cuantificar la clase de moléculas analizadas. En cambio, si la radiación es de baja frecuencia, los cambios se dan en los núcleos de los átomos y ello da a pie de conocer el ambiente que rodea a ciertos átomos en particular, todos ellos de la molécula por identificar.

Los párrafos anteriores son las bases de las técnicas de la espectroscopia la cual ha tenido un vertiginoso y asombroso avance en las últimas décadas cuando apenas hace cien años se desconocían las propiedades más importantes de los átomos y de las propias moléculas. De esto hay evidencia si se reconocen las palabras que pronunció la renombrada Marie Curie en el congreso de 1911 celebrado en Bruselas donde se vertieron las primeras ideas cuánticas. Esta célebre científica dijo que no le parecía posible que de manera absoluta se aceptara que las ligaduras en moléculas fueran rígidas cuando se considera explícitamente la teoría cinética ordinaria. Hoy se sabe que ni la distribución de energía a lo largo de la molécula es rígida o constante, si no que mantiene un continuo movimiento lo mismo que los enlaces que la conforman.

La espectroscopia es un campo de acción y de investigación muy amplio que abarca muchas subdisciplinas: Estas pueden clasificarse de acuerdo con el tipo de material involucrado; la primera categoría es la Espectroscopia atómica que se ocupa de analizar átomos excitados o en su estado base, si las moléculas es el material analizado se maneja la Espectroscopia molecular, si se trata directamente de cristales, se habla de la Cristalografía y si se analizan núcleos atómicos, sus efectos se estudian principalmente con la Resonancia Magnética Nuclear, que para términos prácticos, esta última técnica puede caber tanto en el análisis de átomos como de moléculas.

En los párrafos siguientes se analizan los fenómenos más interesantes provocados por fotones usados como fuente de excitación o como proyectiles cuando los átomos son el blanco (tarjet) donde se involucran transiciones entre niveles de energía en los átomos. Este proceso y sus consecuencias da pie a diferentes técnicas de la espectroscopia atómica con el fin de identificar elementos químicos y cuantificar átomos y moléculas en la muestra (analito).

Interacción y absorción de fotones en los átomos

Cuando un elemento se atomiza puede absorber la radiación de ciertas longitudes de onda que le son características, de esta manera, los átomos pasan de un estado base a un estado excitado, lo que constituye la base de las técnicas de **espectroscopia de absorción atómica** (EAA). El espectrómetro está diseñado para medir la cantidad de energía absorbida que es proporcional al número de átomos del analito pasando por el haz de radiación electromagnética. La aplicación de esta técnica necesita la calibración previa que se logra introduciendo concentraciones conocidas de los átomos en el analito a caracterizar mediante su paso por el haz de radiación y graficando la absorción a la longitud seleccionada respecto a la concentración de la muestra estandarizada.

Un espectrómetro bien equipado es capaz de analizar alrededor de 60 elementos químicos desde los metales alcalinos y alcalino-térreos hasta los metales nobles sin excluir metales tóxicos o aquellos que son venenos puros. Sin embargo, la técnica tiene limitaciones como es el hecho que la absorción atómica normalmente puede analizar un solo elemento a la vez o en algunos casos, se puede analizar un número reducido de elementos en cada sesión.

Sin duda la atomización es el paso más importante de esta técnica espectroscópica, si no se separa el total del analito en átomos y sobre todo que permanezcan así durante su paso por el haz de luz, estos no podrán absorber la radiación en cantidades discretas de energía o la absorción será incompleta y los resultados erróneos. También la preparación de la solución, que es el analito, como primer paso, es muy importante eso permite que la atomización de la muestra líquida sea completa.

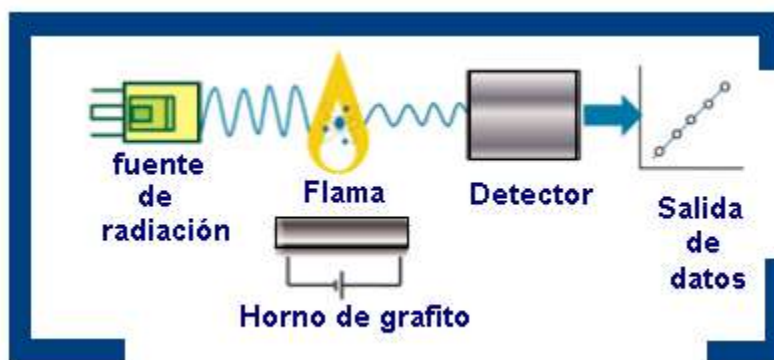


Figura 5.6. Esquema del sistema de un espectrómetro de absorción atómica. La atomización ocurre dentro de la cámara de grafito o al pasar por la llama. (Adaptado de Agilent Technologies, 2023).

El análisis espectroscópico de juguetes para niños ilustra la manera de detectar metales venenosos sobre todo en la pintura que ha sido aplicada, aquellos metales perjudiciales a la salud de personas menores de edad en acuerdo con L. E. Finch y colaboradores (2015). Estos investigadores manejan los aspectos del análisis cuantitativo e instrumental de la técnica de absorción atómica, así como la preparación de curvas de calibración con adición de los estándares con concentraciones conocidas del metal en cuestión, y el uso de modificadores matriciales con el fin de lograr mediciones más exactas y buenos resultados en la determinación de aquellos metales que forman complejos volátiles, evitando así el uso de la técnica alterna de generación de hidruros.

La muestra de plástico fue inmersa en ácido nítrico concentrado para su digestión. La solución ácida es agitada hasta que la muestra es completamente disuelta, luego es filtrada y al final se diluye con agua destilada hasta un volumen conocido; la dilución debe ser la adecuada para que el equipo pueda detectar las concentraciones de metal dentro de su rango de lectura. La concentración de metal en la solución filtrada se determina mediante la técnica de absorción atómica (EAA) y un análisis de la curva de calibración apropiada y previamente realizada. Esto permite conocer la concentración del metal en la solución, y con el peso de la muestra, es posible calcular el contenido de metal en el pedazo de plástico, comúnmente en partes por millón cuando la flama es el medio atomizador (ppm) o en partes por billón (ppb) si se usa un horno de grafito, e inclusive su concentración en todo el juguete en miligramos (mg) por kg de juguete.

En el caso del análisis cuantitativo de arsénico (As) y debido a su alta volatilidad se usó como modificador matricial el nitrato de níquel; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, en concentraciones de algunas partes por millón (ppm), para estabilizar los complejos metálicos de As volátiles e incrementar la atomización de los complejos que se forman en la solución final. Para mayores sensibilidades del equipo se usan estabilizadores y horno de grafito ya que el arsénico se encuentra en la matriz en concentraciones muy bajas. Así, la adición del modificador matricial o estabilizador se refleja un efecto importante en las curvas de calibración de la Figura 5.7, mayor sensibilidad, linealidad casi perfecta y sobre todo la disminución significativa en la variabilidad de las mediciones.

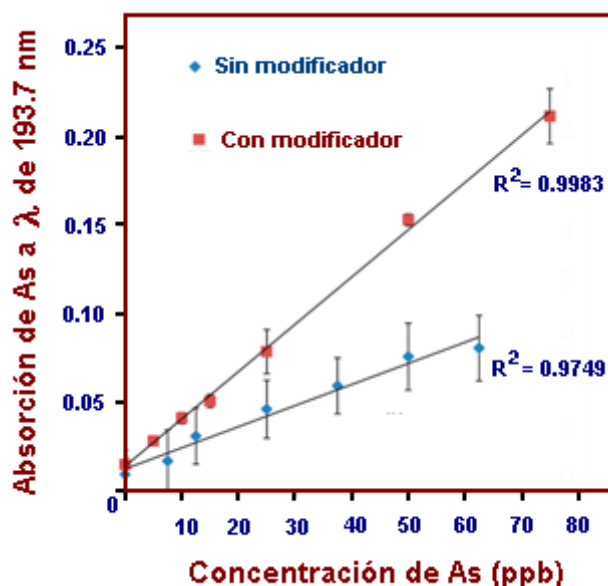


Figura 5.7. Curvas de calibración en el análisis de soluciones estandarizadas de arsénico con y sin modificador matricial. (Adaptada de L. E. Finch y colaboradores, 2015).

Los datos experimentales generados por el espectrómetro se pueden graficar sobre la curva de calibración y así obtener mediciones de concentración muy aproximadas. Sin embargo, lo exacto es usar el análisis de regresión lineal, dado en cada curva o casi rectas de la Figura 5.7, lo que garantiza un mejor ajuste en la recta obtenida con los datos estandarizados y en acuerdo con la Ley de Beer–Lambert, esto para una mejor lectura de datos y una mayor aproximación en las mediciones.

Excitación de átomos y emisión de fotones

Respecto a la **espectroscopia de emisión atómica** (EEA), se puede argumentar que es un proceso contrario a la EAA, ya que, en este caso los átomos son excitados y una vez que se relajan, con el desplazamiento de electrones a niveles inferiores, emiten diferentes líneas de radiación o longitudes de onda que le son características, mismas que se usan para identificar el tipo de elemento y cuantificar su concentración en la muestra de acuerdo con la intensidad de la radiación. Este fenómeno ilustrado en la Figura 5.8 tiene amplias aplicaciones, mismas que se describirán en detalle más adelante.

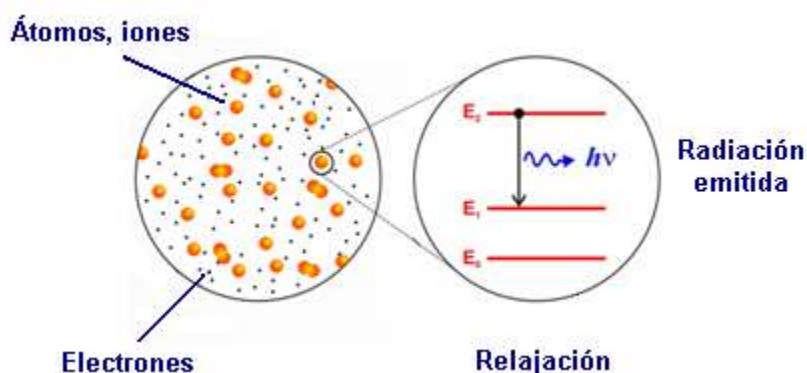


Figura 5.8. Principio físico de la relajación de átomos o iones excitados.

(Adaptado de la revisión sobre este tema publicado por Gardette y colaboradores, 2023).

Las ventajas de esta técnica es el hecho de que no es necesario usar lámparas de cátodo y la capacidad de analizar todos los metales y metaloides. Para aplicar esta técnica espectroscópica en los equipos modernos, la flama de acetileno no es suficientemente energética para excitar los átomos que la atraviesan y por esta razón, lo que quizá es la única desventaja, se deben usar fuentes de energía más sofisticada como el plasma de nitrógeno o de argón.

Sin embargo, a nivel laboratorio o desde un enfoque académico, se puede implementar la técnica EEA desde de manera sencilla tal como lo propusieron J. R. Thurston y sus colaboradores en el 2022. Ellos propusieron el uso de la **espectroscopia de emisión por flama** (EEF) para determinar con buena precisión las concentraciones relativas de iones de metales alcalinos en la muestra. Este sistema, aunque aparentemente simple puede ser usado para una amplia variedad de experimentos semejantes dentro de un laboratorio universitario.

Cuando los átomos son excitados al pasar por la flama o al hacer contacto la pequeña muestra con la flama, los átomos se relajan y regresan a su estado basal con la consecuente emisión de radiación que puede estar en el rango del espectro visible y apreciarse como un halo de cierto color; o mejor, puede ser detectada con un espectrómetro. En cualquier caso, la intensidad de la luz o de la radiación emitida es proporcional al número de transiciones de electrones desde las posiciones excitadas a posiciones o niveles de menor energía permitiendo determinar así, la concentración del elemento analizado en la muestra.

Las muestras que usaron fueron soluciones líquidas de cloruros alcalinos de litio (*Li*) y potasio (*K*) con concentraciones conocidas del metal a analizar y, de alguna manera se puede utilizar directamente la solución líquida, exponiendo la muestra en la flama un tiempo suficiente para hacer un escaneo completo de la radiación emitida. La flama es proporcionada por butano ya que en estos experimentos no hace falta conocer la temperatura de la flama obtenida. El espectrofotómetro es del tipo UV-visible conectado a un cable de fibra óptica con detector en su extremo (Figura 5.9).

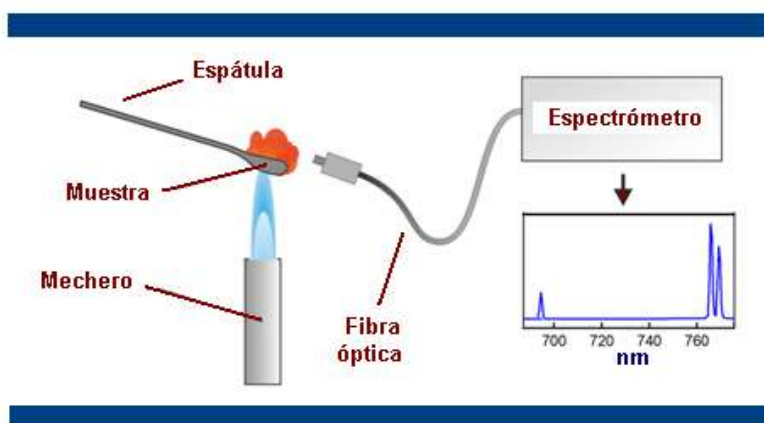


Figura 5.9. Equipo ensamblado en los ensayos de la técnica de espectroscopia de emisión por flama. (Esquema adaptado de Thurston y colaboradores, 2022).

Los experimentos consistieron en determinar la relación de litio/potasio en soluciones de cloruros de *Li* y *K* preparadas *exprofeso*. En cada corrida se debe mantener constantes en lo posible las variables involucradas como; cantidad de la muestra, distancia del detector a la flama o la relación combustible/aire en la flama. Como en todas las técnicas espectroscópicas, es necesario obtener curvas de calibración tal como se hizo con soluciones de los cloruros de estos metales alcalinos preparadas a concentraciones conocidas (Figura 5.10).



Figura 5.10. Colores de la flama de tres muestras con diferente relación *Li/K*. (Esquema adaptado de Thurston y colaboradores, 2022).

Para estos dos elementos, el color de su flama es muy particular, ante eso, la diferencia de color puede ser apreciada a simple vista. En la Figura 5.10 se presentan aproximadamente los colores de la flama para los metales puros y para la combinación de estos.

En acuerdo con la Figura 5.10, la flama cambia de un rojo carmesí para el litio hasta un violeta intenso para el potasio pasando por un color violeta pálido para la combinación de los dos metales. Como información complementaria se sabe que el sodio (*Na*), que también es un metal alcalino, da coloración naranja en la flama y el cobre (*Cu*), un metal del grupo catalítico de los metales de transición, expuesto a la flama, ofrece coloración verde. Con el fin de asegurar la reproducibilidad en los resultados, cada muestra fue analizada dos y mejor tres veces en diferentes días. Los errores en la desviación de los picos se minimizaron cuando se realizaron seis experimentos o más.

La intensidad de los picos fue determinada para cada muestra y comparada con los datos de las curvas de calibración. Uno de los resultados más importantes se da al relacionar la intensidad entre picos con la concentración de cationes alcalinos, relación que debe confirmar en buena medida las concentraciones teóricas en las muestras preparadas. Estos resultados se presentan en la Figura 5.11.

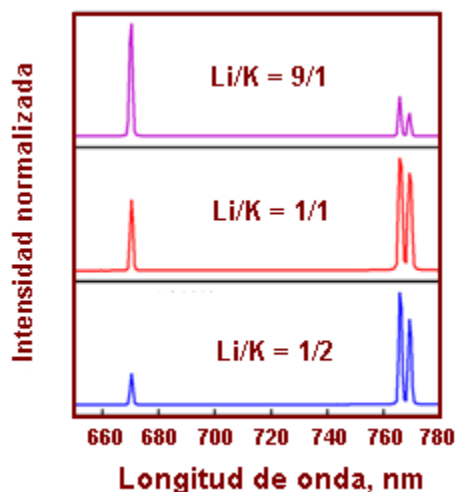


Figura 5.11. Espectros de emisión por flama de tres muestras con diferente relación Li/K.

(Esquema adaptado de Thurston y colaboradores, 2022).

Los investigadores concluyen su estudio mencionando que los experimentos son fácilmente implementados ya que la mayoría de los materiales e instrumentos están disponibles por lo

común en un laboratorio de química y la técnica presentada puede ser usada para múltiples y variados experimentos en un curso de química o en el desarrollo de métodos analíticos.

El uso del láser en los equipos de espectroscopia le ha dado gran versatilidad a esta técnica en el análisis elemental de cualquier tipo de muestra, ya sea sólida, líquida o gaseosa. Esto permite obtener imágenes elementales para un análisis completo de superficie sólidas que abrió camino a la implementación de la variante de la espectroscopia de emisión atómica; la **espectroscopia de láser inducido** (ELI), que ha llegado a ser muy atractiva como técnica adicional en la caracterización espectro-química de diversos especímenes. Por su amplia variedad de aplicaciones, la ELI ha tomado ventaja en las preferencias por sus intrínsecas ventajas en la identificación y cuantificación elemental de muestras industriales, geológicas y biomédicas.

Su mayor ventaja radica en que un punto de plasma puede ser generado en diferentes lugares de la muestra mediante un patrón de mapeo en la región de interés. De la misma manera como ya se ha descrito en párrafos anteriores, el plasma generado por el láser permite la respuesta óptica que resulta de la relajación de los átomos o iones excitados cuando los electrones descienden a niveles de energía menores con la emisión de la energía sobrante en forma de radiación; fotones característicos del elemento en cuestión. Las partes de un equipo usado para implementar esta técnica espectroscópica con plasma generado en la superficie de la muestra se ilustran en la Figura 5.12.

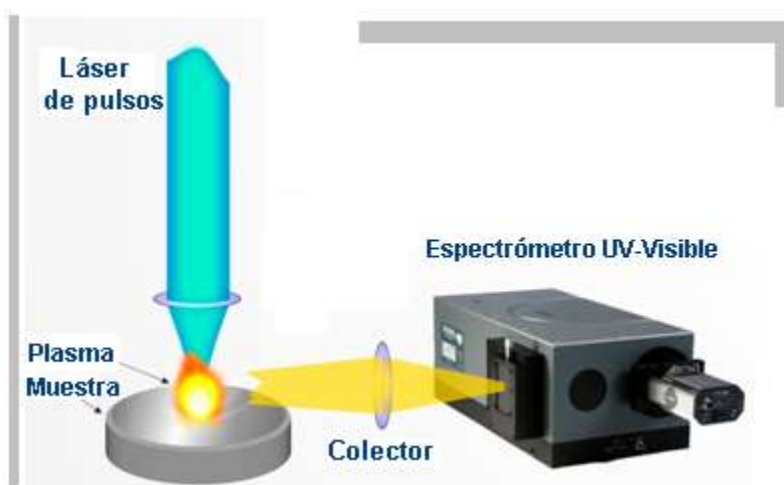


Figura 5.12. Ilustración de la técnica de espectroscopia de láser inducido.

(Adaptado de la revisión sobre este tema publicado por Gardette y colaboradores, 2023).

Respecto a las ventajas presentadas por estos equipos; se debe mencionar la detección de elementos sin restricciones, la capacidad de detectar varios elementos en un mapeo, mantener límites de detección en el rango de ppm para la mayoría de los elementos, así como contar con resoluciones microscópicas.

Se presentan dos espectros que aparecen en los resultados mencionados en diferentes artículos científicos. En primera estancia, el análisis de la muestra que contiene diferentes metales mayormente los metales alcalinotérreos magnesio (*Mg*) y calcio (*Ca*). Ver Figura 5.13.

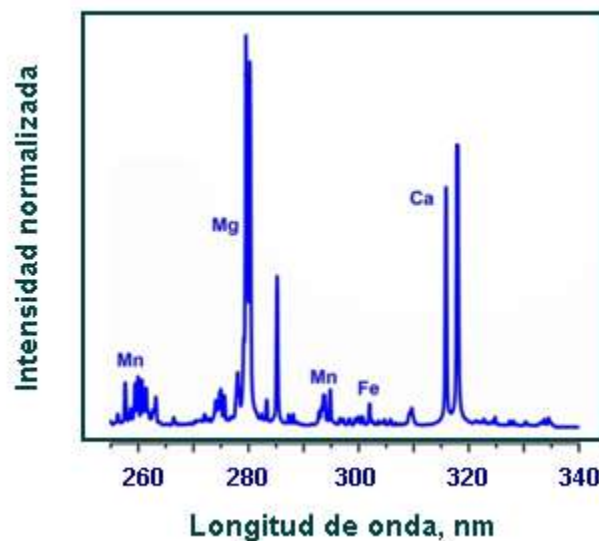


Figura 5.13. Espectro característico ELI mostrando diferentes líneas de emisión.

(Adaptado de la revisión sobre este tema publicado por Gardette y colaboradores, 2023).

Este resultado se logró cuando el láser se enfocó en la muestra evaporando unos cuantos microgramos del material (ablación) y creando el plasma cerca de la superficie a temperaturas muy elevadas y por unos cuantos microsegundos. La radiación secundaria, aquella emitida al enfriarse levemente el plasma, es detectada debido a que el sistema de detección del equipo cubre un amplio rango espectral desde la radiación UV hasta el cercano infrarrojo lo que proporciona la capacidad de obtener un análisis multi-elemental.

Para realizar un mapeo de un elemento, o de varios, en la muestra, se debe generar una serie de plasmas en diferentes puntos del sólido analizado. Cada espectro obtenido se procesa para identificar la señal emitida del elemento de interés, para esto se requiere usar la plataforma

motorizada X-Y y la secuencia automatizada con el consiguiente ahorro de tiempo. Ante esto, es preferible resoluciones mínimas pero suficiente para no crear micro-cráteres profundos que no resten reproducibilidad de otro posible mapeo. Como ejemplo de un mapeo, se presenta la evolución de la muestra que contiene cierto tipo de metales cuando se expone a condiciones donde un metal cambia de su estado basal a otro estado químico (Figura 5.14).

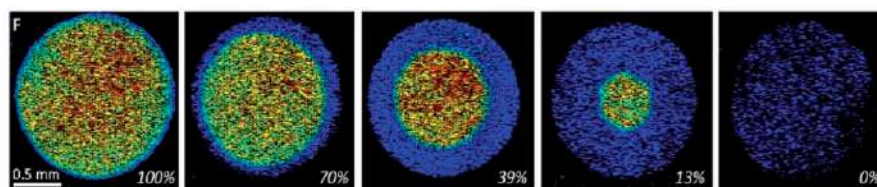


Figura 5.14. Mapeo de una pieza metálica expuesta a condiciones oxidantes extremas a tiempos crecientes de exposición. (Adaptado de la revisión de Gardette y colaboradores, 2023).

Un caso curioso y particular sobre el uso de la espectroscopia de emisión con láser inducido lo reportan Randall, Hayes y Wong (2013) de la universidad Andrews en Michigan, U.S. El espectrómetro ELI fue usado para apoyar la investigación forense que consistió en certificar si virutas de un metal, colectadas en la residencia sospechosa, eran de aluminio (*Al*) o de litio (*Li*). El primer paso fue obtener los espectros de emisión tanto del aluminio como del litio, esto en caso de que el equipo no tenga esos espectros en la biblioteca de la computadora o bien, que se quiera obtener todos los espectros convenientes a las mismas condiciones. La muestra desconocida fue excitada mediante el láser por aproximadamente un minuto; su espectro de emisión fue comparado con los espectros de *Al* y *Li*, ante la evidencia expuesta, se confirmó que los trozos de metal resultaron ser de aluminio de acuerdo con los tres espectros de la Figura 5.14. La conclusión preliminar, aunque no definitiva, que es la gran ventaja del método ELI, es el corto tiempo empleado en el análisis completo.

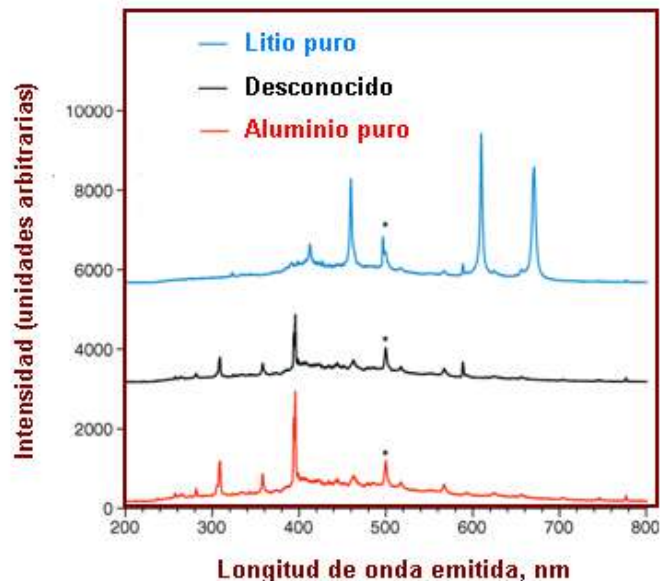


Figura 5.15. Espectros para la solución del problema de química forense.

(Adaptados de Randall, Hayes y Wong, 2013)

En los espectros se detectó la emisión del nitrógeno en el aire, cuyos picos están indicados mediante asteriscos. Para obtener una señal o quizá dos picos estrechos para un solo elemento, se debe cambiar la sensibilidad del equipo para eliminar las líneas de baja intensidad. En los espectros del aluminio y del litio, los picos en 400 y 620 pudieron ser suficiente evidencia en la solución del problema químico planteado por el detective forense.

La conclusión adicional señalada por los autores en su interesante artículo, son las grandes posibilidades que conlleva esta metodología en los análisis cualitativos y cuantitativos enfocados al desarrollo de proyectos biológicos, químicos y ambientales.

Absorción de fotones y salto de electrones en los átomos.

Al hacer incidir radiación de longitud de onda corta sobre un material sólido, los fotones muy energéticos son capaces de atravesar el material unos cuantos nanómetros (*nm*), interactuar con los átomos al atravesar las capas electrónicas externas e intercambiando su energía a los electrones de las capas internas. Este proceso tan importante es posible usando radiación más energética que la ultravioleta; por lo común suelen ser los rayos X (Figura 5.16), tales como los proporcionados típicamente por la radiación $K\alpha$ del aluminio (*Al*) o del magnesio (*Mg*).

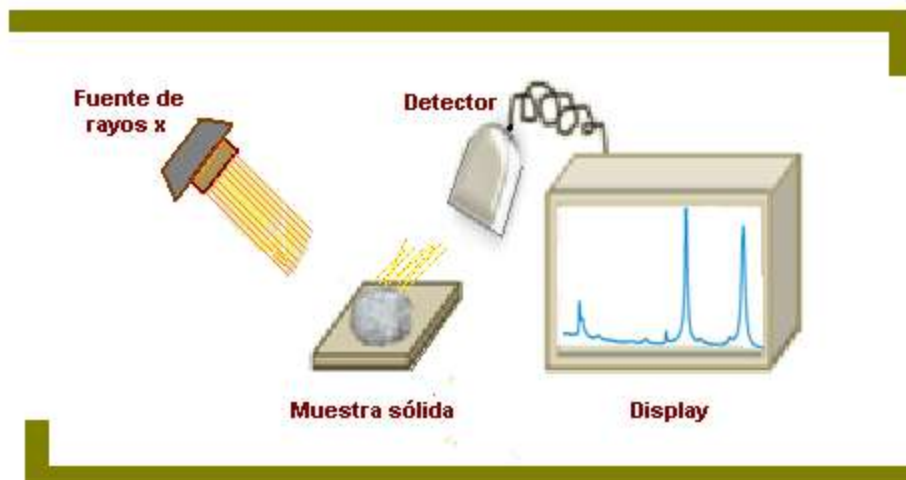


Figura 5.16. Absorción de la radiación por un sólido, escape y detección de electrones.
(Esquema adaptado de Korin, Froumin y Cohen, 2017).

La interacción entre un fotón y un electrón siempre resulta ser un fenómeno muy interesante y peculiar; en este proceso el fotón transfiere toda su energía y se vuelve parte del electrón. El electrón usa esa energía para liberarse de la atracción positiva del núcleo y para escapar a alta velocidad, atravesar las capas externas, vencer la barrera energética (Nivel de Fermi) y pasar a la banda de conducción electrónica y finalmente escapar del átomo. Se nota que el evento total consta de varias etapas y, sobre todo, están involucradas tanto la energía potencial, que implica un rompimiento en la estabilidad del sistema atómico, así como la energía cinética que se traduce en movimiento y migración del electrón.

Destaca, sin embargo, que la energía que adquiere el electrón debe ser lo suficiente grande no solo para vencer la atracción del núcleo positivo sino también para salir disparado hacia el exterior del átomo. Cabe notar que con cualquier procedimiento que eleve en gran medida la temperatura de los átomos en la muestra es posible crear el mismo fenómeno. La absorción de energía proporcionada por algún medio y el escape del electrón se ilustra en la Figura 5.17.

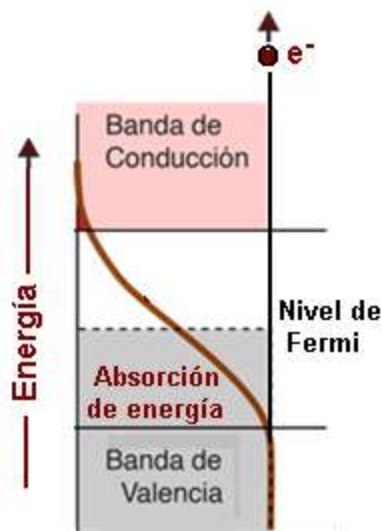


Figura 5.17. Ilustración de la absorción de la energía del fotón y escape del electrón.

(Adaptado de esquemas libres en el internet).

El proceso describe la técnica de **espectroscopia fotoelectrónica de rayos X** (XPS), también conocida como **espectroscopia electrónica para el análisis químico** (ESCA) ya que es una técnica especializada muy sensible desde un enfoque cuantitativo cuando se analiza la superficie química de un material. Aquí, se usa un analizador de electrones para detectar y separarlos por su energía de enlace (E_B) que es característica de cada elemento y de cada subnivel donde fueron liberados. Para la energía conocida de los rayos X usados ($h\nu$) y su energía cinética (E_K) medida por el equipo, se puede determinar exactamente el valor de E_B del átomo en cuestión según la siguiente ecuación.

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_A \quad . . . (5.1)$$

Donde ϕ_A es la función de trabajo del espectrofotómetro usado.

El equipo mide simultáneamente la energía cinética de los electrones y el número de electrones que escapan de los átomos situados en la superficie del material que se está analizando. De esta manera, la técnica es capaz de diferenciar electrones con diferente energía de amarre, inclusive si proceden del mismo subnivel electrónico y además permite dilucidar acerca del ambiente que rodea al átomo, o sea, la fase química a la que pertenecen los átomos.

Por ejemplo, se puede diferenciar si el átomo pertenece a un óxido o si está en su estado elemental como metal. Es esta su principal ventaja sobre otras técnicas de análisis semejantes.

Si se conceden desventajas a la técnica en cuestión, vale argumentar que es necesario un sistema de ultra alto vacío con el fin de obtener un conteo máximo de electrones para que el espectro y las mediciones sean lo más cercano a la realidad. Por otro lado, es preferible experimentar con materiales sólidos, debido a que es la superficie del material lo que se analiza, incluso se pueden analizar nanopartículas aisladas al usar un sistema de lentes aerodinámicas (Sublemontier y colaboradores, 2014).

Al graficar la intensidad de los electrones que escapan y la energía de enlace calculada con la ecuación 5.1, se obtiene el espectro XPS de un material que puede contener diferentes fases químicas.

El grupo israelí de investigadores formado por Korin, Froumin y Cohen publicaron en 2017 varios espectros XPS que muestran la detección de electrones bien definidos procedentes de niveles energéticos internos en átomos de diversos elementos (Figura 5.18).

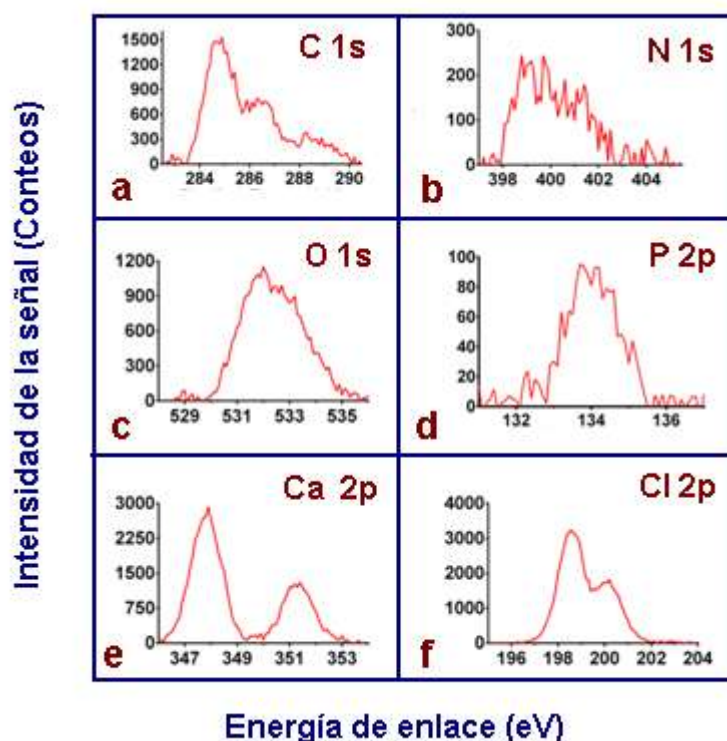


Figura 5.18. Espectros XPS de alta resolución para electrones detectados en varios elementos dentro de la muestra usada. (Adaptados de Korin, Froumin y Cohen, 2017).

Estos espectros como ejemplos ilustrativos fueron obtenidos en diferentes áreas analizadas de un nano-complejo químico retenido en ácido ribonucleico, donde el haz de rayos-x es un punto mínimo sobre la muestra, y el promedio de la energía de enlace en cada espectro se compara con la base de datos para determinar el nivel energético de donde se dependen los electrones y de que elemento son los átomos en cuestión. En los dos últimos espectros XPS están dos picos bien definidos que corresponden a dos diferentes momentos angulares de los electrones eyectados del mismo nivel energético, lo que es la medida de la cantidad de movimiento rotacional que tiene cada electrón alrededor de su eje de rotación. Esto significa que esos electrones se encontraban enlazados a diferentes átomos, situados en diferentes ambientes. Los primeros cuatro espectros no definen bien los picos que los componen y para definir los picos que componen la envoltura, es necesario usar un artificio matemático tipo Gaussiano que realice la deconvolución de las posiciones de energía.

Otra ventaja de la técnica de espectroscopia foto-electrónica de rayos-x es que permite analizar, a ciertas condiciones, todos los elementos químicos de la Tabla Periódica, que es la limitante de otras técnicas, desde el elemento metálico más pequeño que es el litio (*Li*). A condición de que el elemento esté en estado sólido o que sea parte de matrices sólidas. Además, si partimos del principio que establece que la intensidad de la señal es proporcional a la cantidad de los átomos, entonces por medio de cálculos matemáticos, que muchas veces están implícitos en las computadoras de estos equipos, se facilita realizar análisis cuantitativos.

El grupo de investigadores israelíes ya señalado, manifestó un gran interés en los cambios suscitados en las energías de enlace de la señal *P 2p* porque varios resultados indicaron que el ion Ca_2^+ forma enlaces con los grupos fosfato; PO_4 y P_2O_7 . Para revelar los tipos de enlace formados, el espectro *P 2p* presentado en la Figura 5.18d fue deconvolucionado en un par de picos; o sea, un doblete bien definido (Figura 5.19). Un enlace simple para el fósforo; *P 2p_{3/2}* con energía de enlace de 133.8 eV detectado con la formación del fosfato de calcio, y otra posición definida como *P 2p_{1/2}* y detectado en 134.9 eV que es un estado químico diferente del fósforo, resultando una relación de 60/40 entre estas dos fases. Cabe mencionar que los términos *2p_{3/2}* y *2p_{1/2}* describen dos niveles energéticos específicos en un átomo donde un electrón se localiza en el orbital *p* del segundo nivel energético con un momento angular total de 3/2 y 1/2, respectivamente.

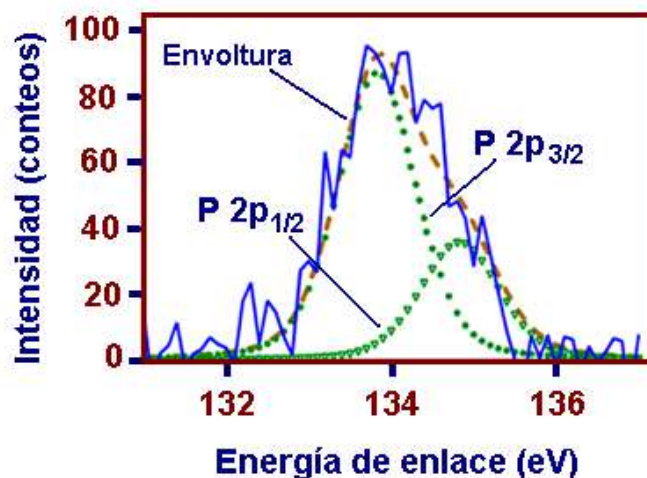


Figura 5.19. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución para los electrones $2p$ del fósforo (P) enlazado en la estructura del nano-complejo.
(Espectro XPS adaptado de E. Korin, N. Froumin y S. Cohen, 2017).

El grupo científico francés liderado por O. Sublimontier (2014) implementaron una variación a la técnica de la espectroscopia foto-electrónica de rayos x usando lentes aerodinámicos para enfocar la radiación en nanopartículas de silicio (Si) de tamaños entre 14 y 15 nanómetros (nm), las cuales fueron sometidas previamente a la oxidación superficial a condiciones ambientales por varias semanas. Por consecuencia, las nanopartículas presentaron un núcleo de silicio y coraza ultradelgada de sílice (SiO_2), o sea del óxido de silicio con un grosor de menos de 1 nm. La finalidad de los experimentos fue identificar los electrones de la capa oxidada con la posibilidad de encontrarse en diferentes fases químicas y detectar, debajo de la capa de óxidos, los electrones que provienen del metal puro.

Un espectro XPS de alta resolución de nanopartículas Si/SiO_2 es presentado en la Figura 5.20 donde la escala de la energía de enlace fue adaptada restando la energía de los fotones de rayos-x incidiendo en la muestra que fue de 158 eV. La energía cinética de los electrones fue medida para cada posición en el espectro y la función de trabajo fue calibrada en 4.87 eV para los electrones emergiendo desde el Si . Esto se hizo porque existe la coincidencia con los electrones para las posiciones $Si\ 2p_{3/2}$; dato reportado en la literatura (Himpsel y colaboradores, 1988).

La intensidad de las señales, pero con más precisión, la cantidad relativa de electrones (conteos) para los diferentes estados de oxidación del silicio; Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} y Si^{4+} fueron: 0.67, 0.27, 0.10, 0.56 y 1.00, respectivamente.

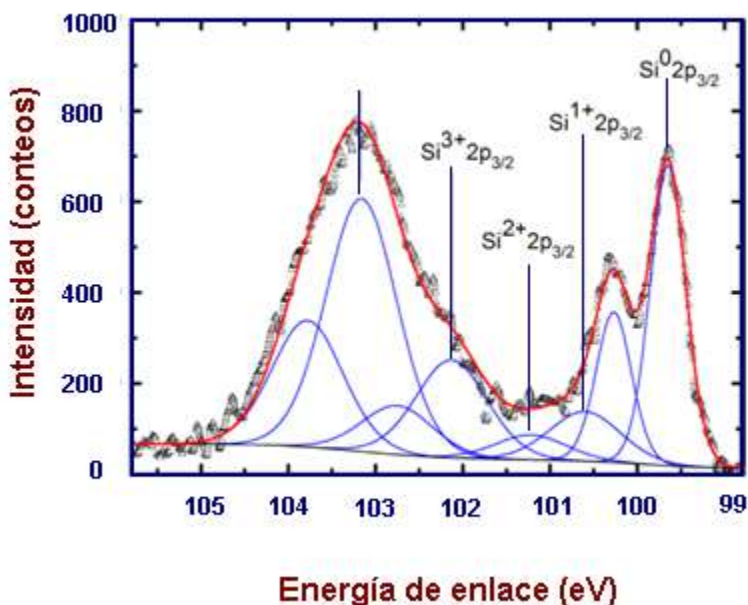


Figura 5.20. Deconvolución del espectro foto-electrónico de alta resolución para los electrones 2p del silicio provenientes de las nanopartículas de SiO_2/Si .
(Espectro XPS adaptado de O. Sublimontier, 2014).

Se nota en el espectro obtenido que la contribución de los estados de oxidación intermedios Si^{1+} y Si^{3+} son muy importantes, aunque no se debe despreciar la contribución del estado proporcionado por el del Si^{2+} . Las energías de enlace (EB) de los electrones $\text{Si } p_{3/2}$ para Si^0 y Si^{1+} son muy cercanas y por obviedad, para Si^{4+} es la más alejada del valor para Si^0 . Los autores concluyen de sus resultados que la técnica experimental que ellos han aplicado puede ser usada en el estudio de otros nano-objetos incluyendo a las nanopartículas basadas en un metal previamente funcionalizadas o modificadas.

Como conclusión para esta técnica se puede dejar asentado que, la identificación del tipo de enlaces químicos y estados de oxidación en la superficie del material posibilitan a la espectroscopia XPS su aplicación en forma extensiva en la amplia variedad de campos de la investigación química, forense y de bio-sensores, así como en la industria electrónica, farmacéutica y de semi-conductores, entre otras.

Movimiento interno de electrones y emisión de radiación.

En el área de la ingeniería de materiales, la **espectroscopia de fluorescencia de rayos x** (XRF) es de las técnicas mayormente usadas para el análisis elemental en diversos materiales inorgánicos. La técnica consiste en irradiar la muestra con rayos x con la consecuente detección de la misma radiación emitida por átomos excitados, pero con menor intensidad que el haz incidente. Las energías de la radiación x emitida son características de cada elemento, permitiendo este principio la identificación y cuantificación de la composición atómica de la muestra. La ventaja principal de la técnica es su aplicación a casi cualquier tipo de muestra; sólidos, líquidos, polvos en suspensión y lo más importante; sin ningún pretratamiento previo al análisis, la muestra permanece inalterada.

La variante es la reflexión total de la fluorescencia de rayos x (TXRF) para identificar y cuantificar cofactores metálicos enlazados en proteínas bajo límites de detección bien establecidos en un análisis corto y simultáneo de varios elementos, usando para ello pequeñas cantidades de muestra ya que la resolución de la técnica es a escala nanométrica (S. Fruncillo y colaboradores, 2019).

En casi todos procesos donde los átomos son excitados con el resultado de la pérdida o movimiento de electrones, se da un reacomodo de electrones desde un subnivel energético mayor a otro de menor energía, emitiendo radiación con diferentes longitudes de onda que constituye la energía sobrante del átomo. En la técnica XRF cuando la muestra recibe un minúsculo rayo-x, arroja filamentos de luz en todas direcciones en torno al punto de incidencia, en parangón a la explosión de alguna supernova en miniatura.

Esto tiene como consecuencia, no solo la expulsión de algunos electrones dejando vacancias que llenan otros situados en un nivel superior, con la disminución de sus energías potenciales y emitiendo el átomo, esa diferencia de energía en forma de radiación secundaria o fluorescencia. Cabe señalar que un proceso semejante se da cuando la muestra es líquida o gaseosa. Los rayos x penetran en el líquido y se absorben a su paso, con ello se emite la fluorescencia que se detecta como un abanico de energía o longitudes de ondas captadas por un detector UV-Vis-IR, por ejemplo. Las señales a diferente longitud de onda se obtienen cuando están presentes en el líquido varios elementos que producen fluorescencia. El uso de los rayos x para analizar un gas es más limitado en comparación con muestras sólidas o líquidas, debido a la dispersión de la radiación incidente, lo que conlleva baja absorción. En

estos dos casos se considera que los límites de detección en mediciones cuantitativas son muy bajos e invariablemente en partes por billón (ppb), pero la cuantificación de un elemento en un líquido puede mejorar si su concentración se aumenta en el analito. La Figura 5.21 intenta ilustrar este proceso particular.

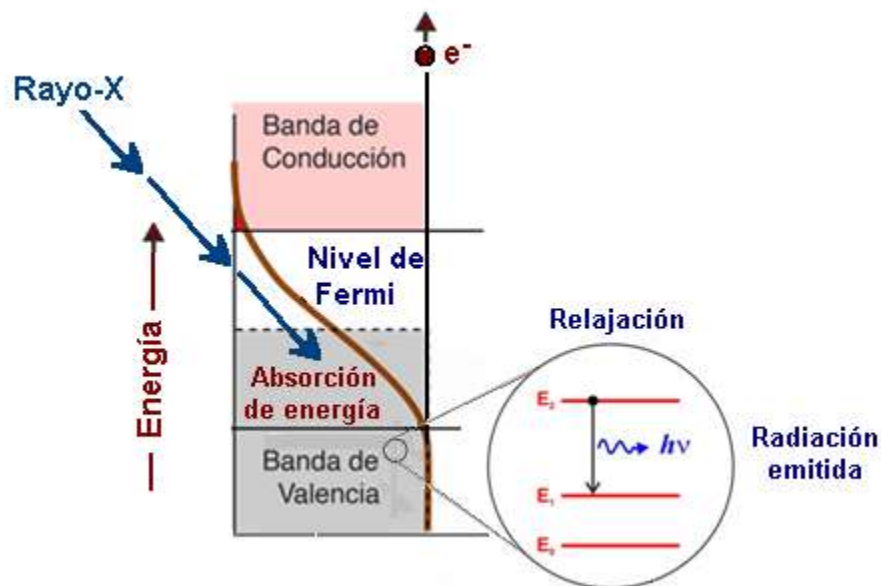


Figura 5.21. Irradiación, absorción de energía, escape de electrones y fluorescencia
(Adaptado de esquemas libres en el internet y de la revisión de Gardette y colaboradores, 2023).

Los párrafos anteriores describen el proceso de la emisión de fluorescencia desde un material, y es la base de la metodología de la **espectroscopia de fluorescencia de rayos x**. Esta técnica se basa en un fenómeno físico muy interesante que sucede cuando un elemento inserto en un material se bombardea con radiación x policromática de alta intensidad, sus átomos son excitados y emiten su espectro característico de radiación, que también es conocida como radiación secundaria. En la Figura 5.22 se presenta la parte esencial de este proceso.

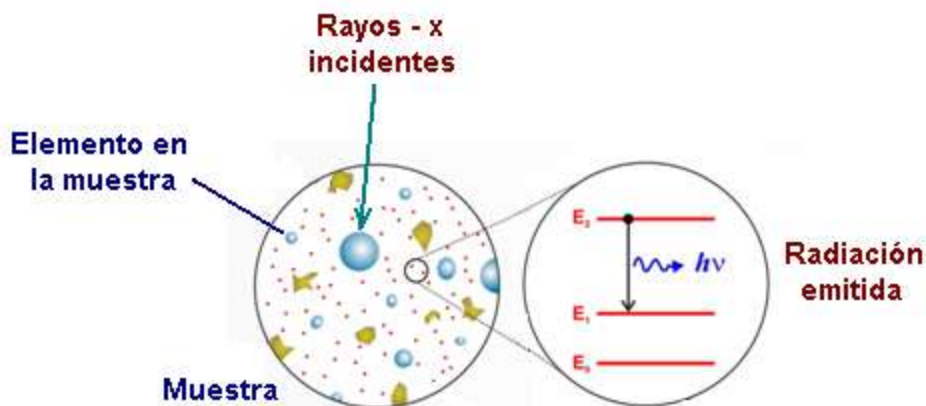


Figura 5.22. Representación esquemática de la emisión o fluorescencia de rayos X.
(Adaptado de la revisión sobre este tema publicado por Gardette y colaboradores, 2023).

Si la radiación emitida por el material se hace pasar por un cristal analizador, el equipo brinda la relación entre energía emitida por el material (E_E), que es menor a la energía incidente, y la longitud de onda (λ) de la radiación detectada.

La técnica de fluorescencia tiene algunas ventajas sobre la absorción atómica, descrita anteriormente, mayor sensibilidad que la posibilita para estudiar la estructura de los átomos. Por otro lado, la técnica de absorción atómica es más usada para cuantificar por lo común solo un elemento en un material. Ambas técnicas a diferentes condiciones o a condiciones particulares, pueden detectar un poco más de 60 elementos pesados de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos.

Las transiciones electrónicas en un átomo son eventos con duración mucho menor que las transiciones provocadas en moléculas (vibración, rotación y translación) debido en ambos casos, a la absorción de energía. Lo que parece ser la desventaja de este importante fenómeno fisicoquímico, en realidad esta diferencia es la clave que facilita la observación y medición por separado de los efectos en las espectroscopias atómica y molecular.

Un equipo científico alemán comandado por J. Baumann demostraron en 2017 la resolución nanométrica para obtener el perfil elemental de la muestra sólida en multicapas usando un haz laser en el rango de rayos x blandos (radiación de gran longitud de onda), operando a nivel laboratorio. Las muestras se manejan en forma de películas superpuestas de carbón y níquel, ensambladas en este orden; C-Ni-C-Ni. Se usa una cámara CCD como detector del sistema que fue operada en un modo de conteo simple de fotones, la cámara es suficiente por tener la

capacidad de detectar la amplia banda de energía dispersa. La muestra presenta un leve gradiente lateral lo que permite hacer un registro de las líneas de fotones en varias posiciones. (Figura 5.23).

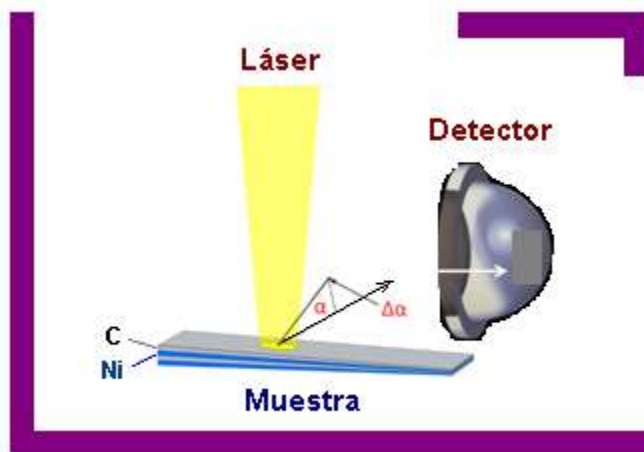


Figura 5.23. Esquema del sistema de fluorescencia de rayos x de baja energía.
(Figura adaptada de J. Baumann y colaboradores, 2017).

La calibración de energía por medio de la cámara, y sobre todo la resolución de las diferentes energías se realizó con la acumulación de fotones detectados, respecto a su intensidad, en cada serie de eventos. De esta manera, el espectro XPS fue creado (Figura 5.24) sin considerar la posición del haz fotónico.

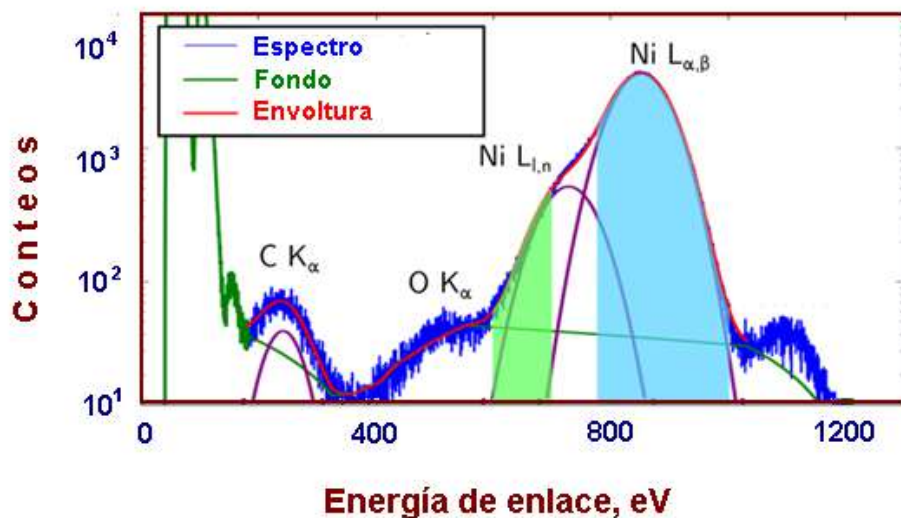


Figura 5.24. Espectro XPS acumulativo con deconvolución Gaussiana para diferentes líneas de resolución de energía (adaptado de J. Baumann y colaboradores, 2017).

El espectro XPS muestra la acumulación de eventos de la serie específica. Las líneas de fluorescencia originadas por las multicapas de material fueron asignadas a la radiación K_{α} emitida por el carbono C- K_{α} , a las radiaciones L emitidas por el níquel; Ni- $L_{I,V}$ y Ni- $L_{\alpha,\beta}$, esta última con la resolución de energía en 849 eV. La emisión O- K_{α} puede ser atribuida a la oxidación parcial de los metales, aunque la contaminación sutil de la muestra no está descartada. Las zonas coloreadas en el espectro indican zonas de interés que corresponden a las emisiones de fluorescencia para el níquel, notando que en esas franjas predomina la intensidad, aunque, la deconvolución muestra los picos más interesantes y sobre todo la cuantificación de los elementos en la muestra.

El grupo alemán de investigadores concluyen que, en el espectro mostrado anteriormente el níquel se detectó en un mayor rango; con densidad de unos cuantos nanogramos por centímetro cuadrado, mientras que el carbono y sobre todo el oxígeno apenas si fue detectado en este experimento. Sin embargo, la relación en la intensidad de las franjas de energía de enlace y sobre todo la forma y altura de los picos puede cambiar un poco si el haz del láser incide en otra posición del material o, si se mueve el ángulo de la radiación incidente.

Un procedimiento para determinar la relación estequiométrica metal/proteína en muestras consistentes de proteínas conteniendo los metales; cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe) y calcio (Ca) además del elemento no metálico P (fósforo) ha sido publicado por S. Fruncillo y colaboradores en 2019. Ellos usaron la espectroscopia de fluorescencia de rayos x con la detección de la energía dispersiva (EDXRF) para mostrar la generalización de la metodología XRF. Sus experimentos resultaron tener límites de detección y de cuantificación en rangos muy bajos de partes por millón (ppm), concentración usada en química y que corresponde a un miligramo por litro o por kilo de muestra (mg/lit o mg/kg).

Estas mediciones a escala tan pequeña ofrecen la ventaja que solo se necesitan manejar unos cuantos microlitros de muestra a concentraciones dentro de la escala micro-molar. Además, la preparación de las muestras no tiene nada de especial ya que no requiere de algún tipo de digestión antes del análisis espectroscópico lo cual es característica de la técnica de la espectroscopia de rayos x.

Las muestras que se analizaron en este estudio fueron películas delgadas que se prepararon de soluciones de proteína con concentraciones controladas (Figura 5.25). El contenido de cada metal en las diferentes muestras se determinó de los espectros EDXRF

usando curvas de calibración previamente obtenidas, que es lo más común en la mayoría de las técnicas de espectroscopia. De esta manera, conociendo la cantidad de proteína en cada muestra resulta relativamente fácil conocer la relación elemento/proteína.

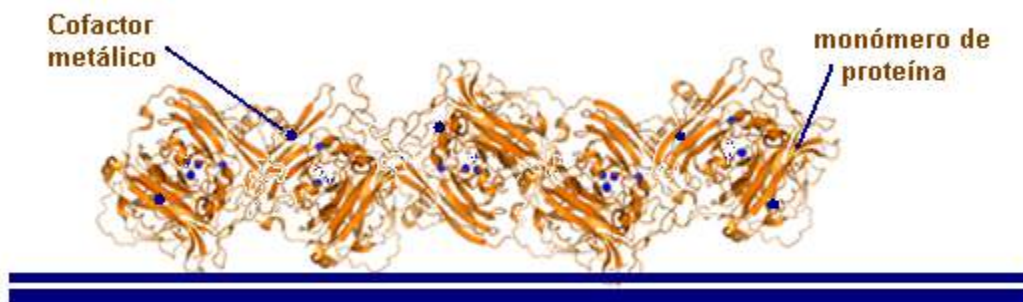


Figura 5.25. Película delgada de metal/proteína con la posible estructura de la proteína.
(Figura adaptada de S. Fruncillo y colaboradores, 2019).

Las proteínas que se usaron fueron de diversa índole y, de todos los espectros resultantes en este estudio, solo se presentan los que fueron obtenidos de las muestras preparadas con las proteínas en base a la peroxidasa (HRP) y adhesina (ADHI) que es un homo-tetrámero con dos átomos de Zn por cada monómero para este caso, manteniendo la relación metal/monómero de 2/1. En la Figura 5.26 se presentan los dos espectros mencionados.

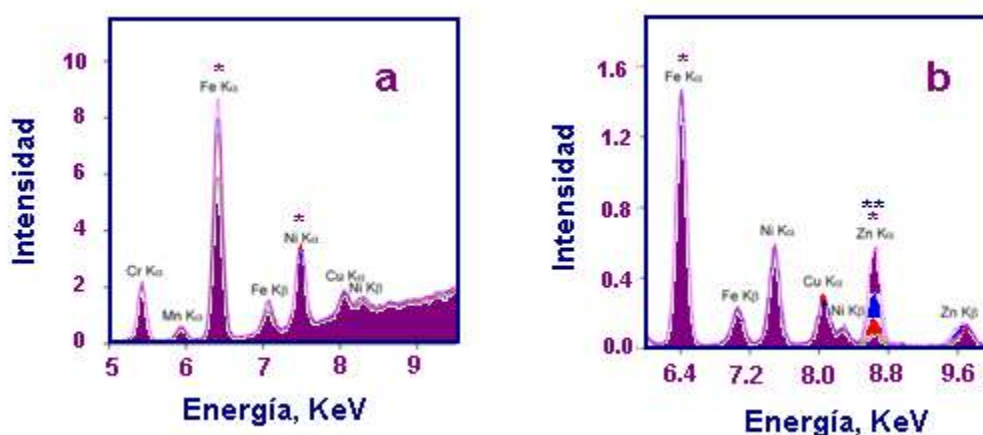


Figura 5.26. Espectros EDXRF de las muestras con proteína a diferentes concentraciones. a) Cuatro muestras analizadas con la proteína HRP. b) Cuatro muestras analizadas con la proteína ADHI
(adaptados de S. Fruncillo y colaboradores, 2019).

Para todas las muestras analizadas, las relaciones metal/proteína resultaron estar de acuerdo con los valores teóricos que se calcularon entre 1.0 y 4.0. Al comparar la intensidad de las señales, e indirectamente el contenido de los metales, destaca el Fe y el Ni en todos los espectros, marcadas sus señales con un asterisco, aunque también el Cu llega a ser importante en las muestras que los contienen. En la Figura 5.26b se enfatizó con diferentes colores en uno de los picos, las señales de las cuatro muestras analizadas, marcado este pico con doble asterisco.

Debido a que el S es un elemento muy volátil, da señales muy débiles que se traslapan con otras señales intensas presentes en la región de energía entre 220 y 260 eV, a un lado de la región donde se detecta el fósforo (alrededor de 200 eV), que pueden ser señales de otro elemento no metálico. A pesar de los traslapes, este método puede ser usado para confirmar o descartar la presencia de cofactores metálico o no metálicos enlazados a ciertas proteínas cuando se realiza la magnificación de la zona de energías que sean de agudo interés.

En principio, la espectroscopia de fluorescencia de rayos x permite la cuantificación de elementos ligeros y pesados desde el sodio (^{11}Na) hasta el uranio (^{92}U) siempre y cuando el equipo usado esté provisto de los aditamentos ópticos y electrónicos apropiados. Por otro lado, el hecho que la muestra no requiere preparación especial, que puede ser mínima en la mayoría de los casos, hace que la técnica EDXRF sea ampliamente aplicada, y su metodología representa la alternativa muy competitiva frente a otras técnicas para la cuantificación de elementos en proteínas y otros precursores bioquímicos o biológicos.

CAPÍTULO 6

La interacción fotones-moléculas y sus aplicaciones

Orientación de núcleos atómicos dentro de un campo magnético mediante un haz de fotones:

Espectroscopia de la Resonancia Magnética Nuclear.

Como ya se ha mencionado, todas las partículas elementales que conforman el átomo giran sobre su propio eje manifestando el efecto espín (rotación) y un momento magnético. Estas pueden presentar un tipo de rotación de dos posibles. En un sentido con un valor de $+ \frac{1}{2}$ representado así ($\uparrow$) y, en sentido contrario el valor es $- \frac{1}{2}$ representado de este modo; ($\downarrow$). Cuando dos partículas iguales y vecinas giran en sentido contrario, se dice que están apareadas bajo este signo ($\uparrow\downarrow$) y, debido al momento magnético de signo contrario, se toleran permaneciendo cerca una de la otra.

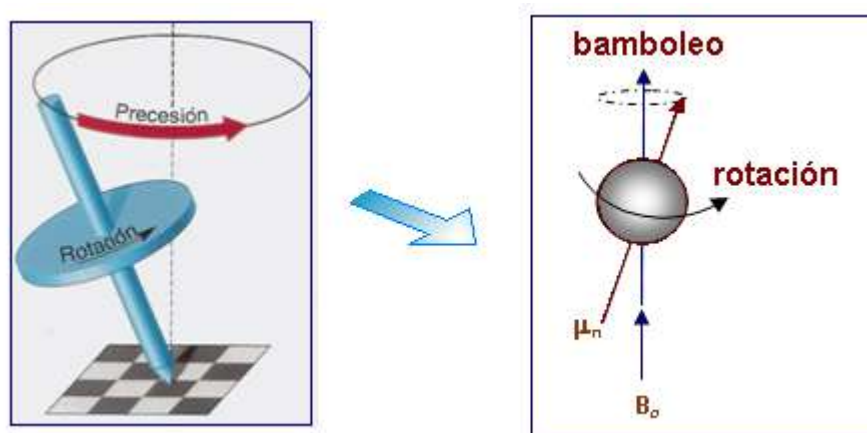
Por otro lado, el núcleo atómico como partícula compuesta se comporta de la misma manera; gira sobre su eje imaginario y también crea su campo magnético nuclear. Por consecuencia, existe la relación estrecha, entre el movimiento de rotación del núcleo atómico, y por ende su momento magnético total, con los electrones que lo rodean.

En los núcleos de los átomos, comúnmente existen más neutrones que protones y de manera independiente pueden estar en número par o impar, es decir, apareadas o no. El único protón en el hidrógeno (1H) presenta un valor de *espín nuclear* $I=\frac{1}{2}$ y un cierto momento magnético. Cuando no hay un apareamiento en las partículas, el espín nuclear toma valores que son múltiplos del presentado por el hidrógeno. Los átomos con número de masa par comúnmente presentan un valor de *espín nuclear* $I=0$ y no tiene un momento magnético, como es el caso del carbono (^{12}C). En el flúor (^{19}F) ocho protones están apareados y uno permanece solitario, pero los diez neutrones si están apareados. De este acomodo resulta un pequeño campo magnético debido a su espín nuclear de $I=\frac{1}{2}$ que está relacionado con el electrón desapareado en $2p_z$ en este mismo elemento de acuerdo con su configuración electrónica; $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$, las notaciones en negrillas indican los orbitales externos del último subnivel.

De los quince protones del fósforo (^{31}P) un protón está desapareado y de los 16 neutrones (31-15), dos neutrones están singularmente desapareados lo que genera un momento magnético relativamente grande y presenta un espín nuclear de $I=1\frac{1}{2}$. Si se considera su configuración electrónica en el estado basal; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$, se nota nuevamente

la relación de sus tres electrones desapareados con las tres partículas nucleares desapareadas y, por esto, se tiene el mismo valor para el espín electrónico.

Obviamente el hecho de que las partículas nucleares no estén apareadas es más interesante y conveniente para la **espectroscopia de la resonancia magnética nuclear (RMN)**, ya que se genera un dipolo magnético y por consecuencia un momento magnético nuclear μ_n . De tal manera, la dirección del campo magnético resultante B_0 , casi coincide con el eje de rotación del núcleo lo que se puede apreciar en la Figura 6.1. En la misma figura se compara el movimiento y efecto del giro del núcleo atómico sobre su eje, con la rotación de un cuerpo geométrico.



6.1. Espín nuclear o giro del núcleo atómico y el bamboleo o cabeceo generado en su rotación. a) De imágenes libres en el internet y b) Original del autor.

Las consecuencias que trae consigo el giro del núcleo atómico sobre la distribución de la carga nuclear resultante, depende del valor del espín nuclear; la distribución es esférica para valores $I = 0$, casi esférica para valores de $I = \frac{1}{2}$, o la carga es esferoide para valores mayores. El nitrógeno (^{14}N) con siete protones y siete neutrones, ambas partículas en número impar y donde cada serie mantiene una partícula sin aparear, presenta un momento angular de $I=1$, con distribución de cargas esferoide y configuración nuclear denotada de esta manera; $\uparrow \uparrow$. Sin embargo, el isótopo ^{15}N con un neutrón adicional que se aparea, presenta un espín nuclear $I = \frac{1}{2}$, ya que permanece un protón desapareado, y carga nuclear distribuida casi esféricamente. Este isótopo, aunque esté en baja proporción en moléculas que contengan nitrógeno, se facilita su detección por la técnica RMN ya que los valores de espín nuclear de $\frac{1}{2}$ son más fácilmente detectables. Varios elementos químicos cuyos átomos tienen protones y neutrones en número

par y valores de $I=0$ que dificultan su detección bajo esta configuración nuclear, como el carbono (^{12}C) o el silicio (^{28}Si), afortunadamente pueden formar isótopos con momentos angulares de, o mayores a $I=1/2$. Por ejemplo, para un espín nuclear de $I=1/2$, la carga energética es más distorsionada, pero sigue siendo de forma esferoide y presenta la configuración nuclear, proporcionada por tres partículas desapareadas, definida así; $\uparrow \downarrow \uparrow$.

Los núcleos atómicos originan $2I+1$ niveles energéticos en correspondencia con las distintas orientaciones del espín nuclear dentro de un campo magnético. Por fortuna casi todos los elementos presentan núcleos activos ($I \neq 0$) y muchos de los elementos en la Tabla Periódica presentan un valor favorable de espín nuclear $I=1/2$ con dos niveles energéticos y distribución de sus cargas nucleares muy cercana a la forma esférica, siendo buenos prospectos para producir espectros RMN de alta resolución.

Como se ha señalado, los núcleos se clasifican de manera general en tres grupos de acuerdo con su espín nuclear, definido con la letra I , tal como se hizo previamente;

1. $I=0$, presenta distribución magnética nuclear esférica y orientación energética de 1.
2. $I=1/2$, tiene distribución magnética nuclear casi esférica y orientación energética de 2.
3. $I>1/2$, con distribución magnética nuclear esferoide y orientación energética de >2 .

Los anteriores datos son las características principales de esos tres grupos de núcleos.

Por obviedad, el primer grupo de núcleos no dan señales por tener partículas apareadas, el segundo grupo con la partícula desapareada proporciona picos estrechos en los espectros RMN y finalmente, el tercer grupo con dos o más partículas desapareadas presenta picos anchos en sus espectros de resonancia.

Como conclusión preliminar se puede establecer que entre más grande es el valor del espín nuclear, más distorsionado es el núcleo y por consecuencia, más se distorsiona la posible esfera que limita su distribución magnética.

En un sistema químico, los ejes imaginarios de rotación de los núcleos atómicos pueden estar orientados al azar, así que, los átomos pueden presentar todas las orientaciones posibles. Sin embargo, cuando los átomos se colocan dentro de un campo magnético externo $\hat{H}$, los núcleos solo pueden tomar dos orientaciones que son contrarias y que a la vez tienen diferente contenido de energía, aunque la diferencia de energía es minúscula; de baja energía o espín

alfa (α) si se orientan en el sentido del campo magnético aplicado y de alta energía o espín beta (β) si se orientan en sentido contrario al campo magnético. Los dos casos se esquematizan en la Figura 6.2.

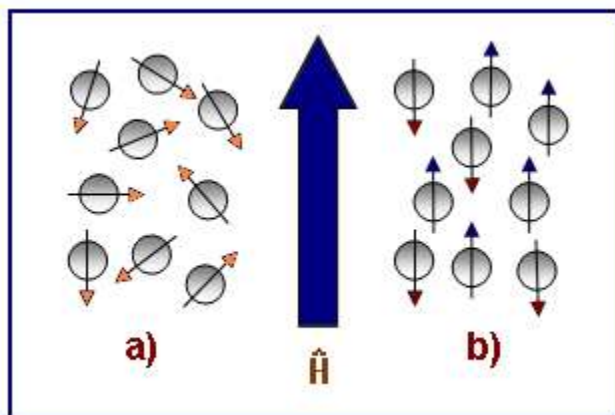


Figura 6.2. a) Orientación azarosa de los núcleos atómicos y, b) Dos únicas orientaciones de los núcleos atómicos cuando se aplica un campo externo $\hat{H}$. (Original del autor).

Debido a la pequeña diferencia energética entre estas dos situaciones, se usan ondas de radio que son las menos energéticas del espectro electromagnético cuyas frecuencias están en mega hertz (MHz) y por consecuencia, se requieren grandes tiempos de relajación para poder detectar las señales débiles que son propias de la espectroscopia RMN. Otra manera de aumentar las señales es usar un campo magnético externo con intensidad mayor, ya que esto aumenta la diferencia de energía entre los estados α y β resultantes.

Si un fotón con la energía adecuada colisiona con el núcleo, este puede transmutar su estado de baja energía al estado contrario y este proceso es la resonancia magnética y se da cuando la energía recibida del fotón es capaz de cambiar el sentido del espín nuclear.

Se promueve el estado del espín alfa cuando el campo magnético aplicado es igual al campo magnético de aquellos núcleos atómicos que se encuentran parcialmente expuestos o desprotegidos. Ante esto, el estado contrario llamado beta, indica que el campo magnético aplicado tiene un valor menor al campo magnético de algunos núcleos. Esta diferencia define el blindaje nuclear que es un fenómeno muy importante en la química orgánica. Esto suele suceder cuando el pequeño campo magnético de los electrones alrededor del núcleo y de los electrones de átomos cercanos lo protegen de la acción del campo aplicado externo.

En realidad, son tres fenómenos naturales que pueden apantallar el núcleo de un átomo enlazado en macromoléculas, moléculas simples o iones; i) el blindaje de sus propios electrones, ii) la influencia de electrones en átomos cercanos y, iii) o la pantalla creada por electrones moviéndose entre átomos enlazados. El campo magnético producido por los electrones circulando alrededor del núcleo de cada átomo se determina como μ_e y forma parte del campo magnético total que envuelve al cada núcleo.

Los orbitales moleculares tipo π propuestos por J. Autschbach (2012) para la molécula orgánica lineal (Figura 6.3), bien podrían representar los pequeños campos magnéticos que envuelven y además protegen los pares de átomos de carbono dispuestos entre cada enlace doble del hexatrieno. En la molécula de la figura se muestra un hidrógeno y uno de los carbonos, además se propone la presencia de un isótopo de este tipo de átomos.

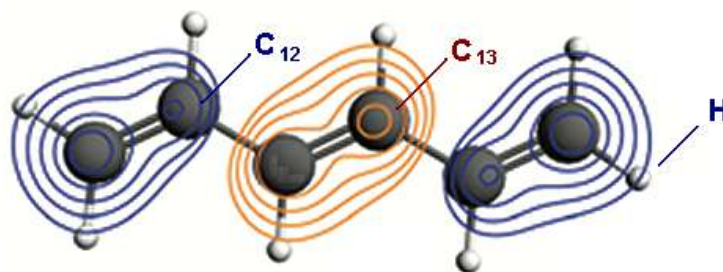


Figura 6.3. Contorno de los orbitales moleculares tipo π en el hexa-trieno.

(Esquema adaptado de Autschbach, 2012).

La transferencia de energía a los núcleos atómicos en posición β , produce cambios al pasar los núcleos a niveles mayores de energía con la consecuente reorientación de los momentos magnéticos nucleares. Esos cambios son la base de la técnica de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), que es la herramienta espectroscópica más usada en química orgánica para identificar moléculas de todo tipo.

Esta técnica se puede considerar como la combinación entre la espectroscopia atómica y la espectroscopia molecular, ya que solo se analiza el efecto sobre los núcleos de los átomos dentro de un campo magnético, pero sigue siendo la técnica más potente de la Química para la determinación estructural de moléculas orgánicas. Sin embargo, la metodología de la RMN si es aplicable a compuestos y materiales en estado sólido, así como moléculas enlazadas o coordinadas a materiales sólidos cristalinos, tal como se mostrará en ejemplos convenientes.

La diferencia de energía entre los estados alfa y beta está dada por la siguiente expresión;

$$h\nu = 2 \mu_n \hat{H} \quad \dots (6.1)$$

La reorientación del momento magnético nuclear se da al cumplirse la ecuación anterior y esto puede suceder en dos situaciones complementarias:

- i) Se fija el campo magnético externo ($\hat{H}$) a un cierto valor y se ajusta la frecuencia (ν) de radiación incidente (ondas de radio) en la muestra.
- ii) Se aplica la frecuencia adecuada de las ondas de radio, y se va ajustando el valor del campo magnético externo.

En un estudio particular se debe enfocar en un solo tipo de átomo, e irradiando la muestra con cierta frecuencia de ondas de radio de acuerdo con el átomo analizado, de esta manera, el campo magnético externo se varía hasta que se cumple la ecuación 6.1. Así, en algún momento, se da el cambio de orientación nuclear en los átomos que tienen un estado de alta energía y que se oponían al campo magnético aplicado. Debido a este ajuste energético o resonancia magnética, se obtienen señales en el detector que corresponden al mismo tipo de átomos, pero en diferentes posiciones o en diferentes ambientes dentro del sistema químico.

Cada pico o en el espectro RMN es un corrimiento de la señal de referencia absoluta y al mismo tiempo es la calibración del equipo. La referencia o el cero escalar es la respuesta al tetra-metil-silano; $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, que tiene por conveniencia, el átomo central más protegido en un compuesto orgánico cuando se analizan los protones (H_1) y los núcleos de isótopos de carbono (C_{13}) en moléculas. Ante esto, un átomo entre más blindaje presente, su señal en el espectro RMN estará más cerca al cero ($x = 0$).

La pequeña diferencia entre la señal que se detecta y la de referencia define el *desplazamiento químico* δ , dado por la expresión;

$$\delta = (\hat{H}_{\text{ref}} - \hat{H}_{\text{muestra}}) \times 10^6 / \hat{H}_{\text{ref}} \quad \dots (6.2)$$

Con órdenes de magnitud sumamente pequeños que se utiliza adecuadamente el factor 10^6 , que por comodidad los valores encontrados se definen como partes por millón, o unidades ppm.

La estructura de moléculas orgánicas complejas o simples condiciona las diferencias de apantallamiento detectado en diferentes puntos o en distintos grupos de átomos. Si se analizan los diferentes grupos de protones en moléculas y al entrar el núcleo atómico en resonancia, se debe considerar la siguiente información:

1. El número de zonas de absorción diferentes o serie de picos en el espectro determinan el número de protones en distinto ambiente.
2. El nivel de apantallamiento de cada protón define su entorno electrónico al tener en cuenta la intensidad y multiplicidad de absorción.
3. El área detectada por cada serie de picos o de la única señal, indica de manera certera el número de protones que concuerdan con el desplazamiento químico.
4. Los núcleos atómicos de un cierto grupo y de acuerdo con su número n , genera l orientaciones con diferente probabilidad, según la regla: $l = n + 1$.

Con la técnica RMN se puede analizar, además del protón y el isótopo de carbono, los siguientes núcleos; N_{15} , F_{19} , P_{31} y Fe_{57} . Hay otros elementos con número atómico impar y espín nuclear detectable y factible de ser analizado, inclusive varios de estos son isótopos, siendo el protón (H_1) y el isótopo (C_{13}) los más estudiados en química orgánica por ser los principales componentes de moléculas.

Con un neutrón añadido a su núcleo, el isótopo C_{13} con número de masa impar presenta un momento magnético generado por su espín $l=1/2$, lo crucial y que se debe de tomar muy en cuenta, es que por cada noventa y nueve átomos de C_{12} ligados a moléculas orgánicas, hay un solo isótopo que da la señal muy baja así que, el espectro RMN del C_{13} es 100 veces menos sensible que un espectro del protón (H_1).

En el etileno, lo mismo que en el Hexa-trieno, los electrones del orbital molecular π se localizan arriba y abajo del doble enlace ($C=C$) y envuelven a estos dos átomos, de tal manera que el plano del doble enlace en estas moléculas tiende a acomodarse perpendicularmente a las líneas de fuerza del campo magnético aplicado, tal orientación de la molécula desprotege a sus átomos y por consecuencia des-blinda a sus núcleos o al menos crea un blindaje reducido (Fig. 6.4), de esto, la orientación de sus pequeños campos magnéticos tiende a coincidir con el sentido del campo magnético externo.

En moléculas orgánicas con triple enlace como el acetileno, los electrones del enlace π envuelven completamente al par carbono-carbono. Así, el plano de la molécula se orienta paralelamente a las líneas de fuerza inducidas por el campo magnético externo, reforzando así, el blindaje electrónico en los núcleos, aquí las líneas de fuerza de los dos campos magnéticos, aunque coinciden en su sentido, están en dirección opuesta.

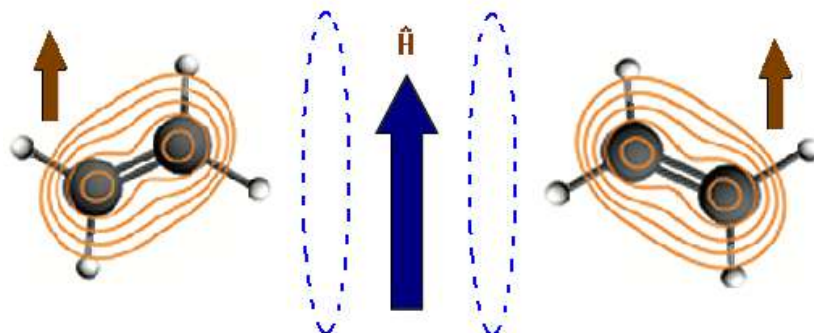


Figura 6.4. Blindaje reducido en el etileno o desblindaje que provoca la coincidencia en el sentido o dirección de ambos campos magnéticos. (Parte de la figura fue adaptada de Autschbach, 2012).

En el benceno, o en moléculas que contienen anillos aromáticos, los protones ligados al anillo están desprotegidos debido a que los electrones forman un conductor circular envolviendo a los seis carbonos del anillo como se ve en la Figura 6.5. Este desblindaje electrónico provoca que las señales de los protones en el benceno estén muy alejadas del cero escalar en el espectro RMN para esta molécula tan particular.

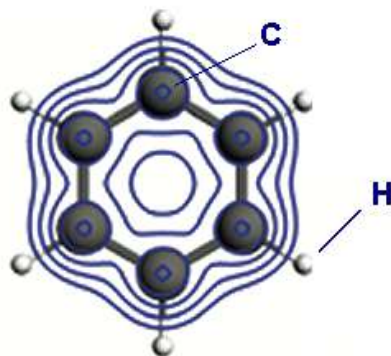


Figura 6.5. Contorno de los orbitales moleculares π en el benceno.
(Imagen adaptada de Autschbach, 2012).

Un cierto tipo de átomo enlazado en la molécula orgánica da un espectro RMN con varias regiones o series de picos que son los distintos desplazamientos químicos que presenta y, por consiguiente, los enlaces de ese átomo en la molécula, o sea, su huella digital.

Un metal o incluso un no-metal, como parte de un complejo coordinado, obviamente solo dará señal en el espectro RMN, la cual se puede mover de posición si se cambia uno de los sustratos enlazados con el elemento de coordinación. Añadiendo, si el metal cambia su simetría de coordinación de hexa a penta-coordinado por ejemplo, no solo puede cambiar de posición la señal en el espectro, sino que también su pico característico puede ensancharse.

Como ejemplo del cambio de posición en la señal RMN se muestran algunos resultados de un estudio muy amplio, ejecutado este por M. Milic y colaboradores en el año 2021. Los espectros de la Figura 6.6, muestran las señales RMN del isótopo del fósforo (P_{31}) como parte de la molécula muy peculiar con un anillo aromático o fenilo y un grupo ácido en el otro extremo.

El fósforo P_{31} , tiene un espín nuclear $I=1/2$ debido a un neutrón añadido ya que normalmente este elemento presenta en cada átomo; electrones, protones y neutrones en número par de treinta. Es el neutrón, la partícula nuclear que forma isótopos cuando está en un número mayor al permitido en la situación más lógica. Todos los espectros del P_{31} RMN en ese estudio fueron obtenidos con radiofrecuencias de 162 y 242 MHz según el equipo usado.

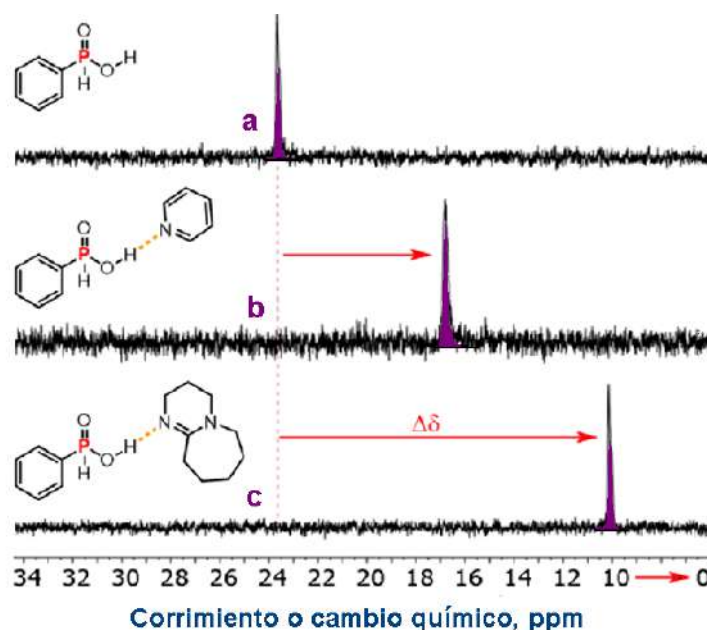


Figura 6.6. Espectros P_{31} RMN para el isótopo del fósforo en el ácido fenilfosfínico puro (a), el ácido enlazado a piridina (b) y enlazado a la amidina (c). (Espectros adaptados de Milic y col., 2021).

El cambio o desplazamiento de la señal RMN se debe a que, si el sustrato o el compuesto enlazado a la molécula de estudio es más complejo, blindará en mayor medida al elemento de coordinación, en este caso al isótopo de fósforo. Si aumenta el apantallamiento, el pico se mueve hacia el cero escalar o señal de referencia, es decir, a la región donde se detectan las moléculas más protegidas.

Ishihara y su grupo de colaboradores (2018), publicaron un estudio donde la señal del grupo CH_2 de la sal orgánica se vuelve dependiente de la presencia de un ácido orgánico a temperatura ambiente y basado en este efecto en las interacciones ácido/base. El propósito principal fue demostrar que la interacción intermolecular provoca la transferencia de efectos magnéticos en una de las moléculas. Los compuestos analizados fueron la bencil-amina (BA) y el ácido fenoxi-propiónico (AFP), mismos que están esquematizados en la Figura 6.7.

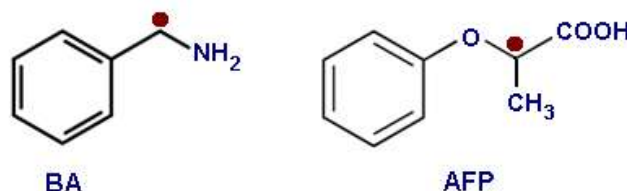


Figura 6.7. Moléculas orgánicas de la sal y del ácido usados en la mezcla preparada en este estudio. (Adaptadas de imágenes libres del internet).

Estos investigadores encontraron que la resonancia del protón H_1 en el grupo bencílico CH_2 de la BA, señalado este grupo en la anterior figura con un punto rojo, mantuvo dependencia con el ácido a concentraciones elevadas de acuerdo con los espectros de resonancia resultantes (Figura 6.8). Se usó tetracloruro de carbono (CCl_4) como diluyente de los compuestos orgánicos, ya que esta molécula no interfiere en los resultados y, en la obtención de señales del protón H_1 , se usaron radiofrecuencias en el equipo entre 15 y 20 kHz, esto en acuerdo con la temperatura dentro del rotor.

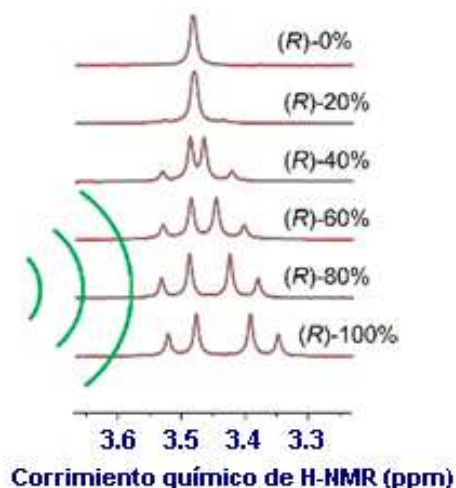


Figura 6.8. Espectros H_1 RMN de la BA en la región del grupo CH_2 en presencia de AFP a diferentes concentraciones de su enantiómero. (Adaptados de Ishihara y col., 2018).

De esta serie de espectros, como uno de sus resultados más interesantes, se pueden dar las siguientes observaciones:

- El espectro superior presenta un solo pico bien definido en 3.48 ppm.
- Ese único pico es la señal de los dos hidrógenos iguales o simétricos (protones) del grupo CH_2 en la sal orgánica.
- En los siguientes espectros, se nota que la señal H_1 de la sal se divide en dos picos, un poco menores respecto al original, para concentraciones del enantiómero del ácido por encima del 20%. Esto se explica en el inciso f).
- El pico original permanece en la misma posición y el otro pico aparece un poco desplazado a la derecha, se ha protegido con la interacción del ácido FP (Figura 6.9). El pico gemelo se desplaza aún más con la mayor concentración del enantiómero R.
- La división de la señal original se debe a un fenómeno llamado *anisotropía magnética*, que define la dependencia de las propiedades magnéticas del material o compuesto, respecto a su orientación espacial y debido a la influencia de un factor externo.
- El factor es la presencia del enantiómero del ácido, ya que se debe considerar que hay compuestos orgánicos que tienen la misma fórmula y estructura, pero presentan diferencias en el acomodo de algunos enlaces y, por obiedad en sus propiedades; estos son llamados enantiómeros de la misma molécula.

El ácido FP tiene dos enlaces muy particulares; -H y -CH₃, que están antes del grupo ácido, cuya orientación en el espacio puede ser contraria dando como resultado dos moléculas con la misma fórmula química, pero con diferentes propiedades. En la Figura 6.9, el átomo de carbono que soporta esos enlaces está marcado con un asterisco o con un punto rojo en el esquema del ácido en la Figura 6.7, y los protones (*H*₁) que dan las señales de la BA han sido marcados de color rojo en los espectros.

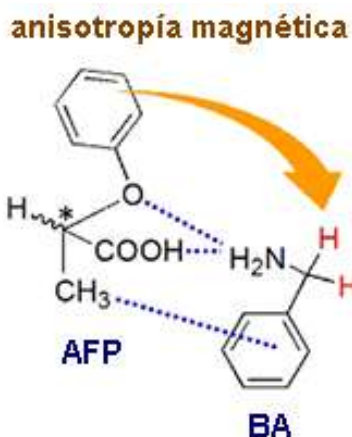


Figura 6.9. Esquema de la interacción entre la sal orgánica BA y el ácido FP.
(Adaptado de Ishihara y col., 2018).

En los experimentos de este grupo japonés, se ponen las mismas cantidades estequiométricas de la sal y del ácido en el equipo de RMN, la diferencia ha sido la concentración del enantiómero R en el ácido, dado que el otro enantiómero se define como S. La presencia del enantiómero ácido R provoca el fenómeno químico señalado atrás cuando los dos hidrógenos en el grupo CH₂ de la sal, se comportan como entidades diferentes, un protón más blindado o protegido que el otro porque el ambiente electrónico que lo rodeaba ha cambiado (Figura 6.9). Por esta razón sucede la partición del pico *H*₁ RMN de la sal orgánica en dos picos iguales, con separación mayor entre ambas señales si mayor es la concentración del enantiómero R en el ácido FP.

Los picos pequeños, que son exactamente iguales, a los lados de los gemelos, se puede creer que son señales de los protones solitarios del ácido; C-*H* y O-*H*, el primero desprotegido y el segundo protegido situado más cerca de la señal de referencia. Pero el hecho que en todos los últimos espectros están colocados de manera simétrica respecto a los picos gemelos, hace

pensar que son el reflejo de los dos picos mayores lo que constituye un efecto especial conocido como *resonancia de segundo orden* (Ishihara y col., 2018).

Los demás protones en las moléculas o están bien protegidos sobre todo con la interacción entre las moléculas de sal y ácido, o están muy desprotegidos alrededor del anillo aromático, de tal manera que sus señales están fuera de la zona de interés del estudio.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que pueden funcionar como catalizadores ácidos ya que soportan un protón o sitio ácido (H^+) en su estructura. Estos sitios están enlazados con un oxígeno situado este entre el silicio y el aluminio del material sólido ($Si-O-Al$) $^{\delta-}$ y se tiene como característica primordial, que el oxígeno mantiene su carácter negativo. Y. Sun y sus colaboradores estudiaron los efectos de la adsorción y reacción del metanol (CH_3OH) a 300°C en mordenita modificada con piridina (C_5H_5N). La razón o razones por las cuales escogieron estas moléculas fueron:

- La piridina se adsorbe en los sitios ácidos de la zeolita, inclusive este tipo de adsorción se usa para cuantificar los sitios ácidos en la superficie expuesta del material.
- El metanol reacciona con los sitios ácidos y produce principalmente olefinas en varios pasos o etapas del proceso (Medina-Valtierra, 1992).
- Estos investigadores analizan la ruta evolutiva del metanol hacia los productos esperados y el papel que juega la piridina o su efecto al ocupar algunos de los sitios ácidos.

Las moléculas adsorbidas en los sitios ácidos de la zeolita, se muestran en la Figura 6.10.



Figura 6.10. Moléculas de la piridina y del metanol adsorbidas en sitios ácidos expuestos en la superficie del aluminosilicato cristalino o zeolita. (Adaptadas de Sun y col., 2024).

En los experimentos realizados, 20 mg de zeolita modificada con piridina fueron colocados en el rotor del equipo RMN previo a la desgasificación. El metanol se agrega en forma de vapor

y se da un tiempo conveniente para su adsorción antes de elevar la temperatura e iniciar la conversión del alcohol. Se usó la radiofrecuencia de 75 kHz en la adquisición de la señal del C_{13} en el metanol y los productos de su conversión, sean intermediarios o finales.

Se presentan solamente tres espectros que corresponden a la evolución de un experimento como caso ilustrativo de este estudio (Figura 6.11); adsorción del metanol, inicio de la conversión y, formación de los primeros productos, como etapas principales del proceso. El primer espectro muestra dos picos, uno mayor que el otro, el menor desplazado a la derecha en 26.8 ppm y corresponde al carbono del metanol ligado al protón (H_1^+) y simultáneamente al nitrógeno de la piridina al considerar que el nitrógeno mantiene dos electrones disponibles en su capa de valencia (N_2). Este arreglo entre las dos moléculas se muestra en la siguiente figura. Se nota que el metanol puede presentar dos tipos de adsorción.

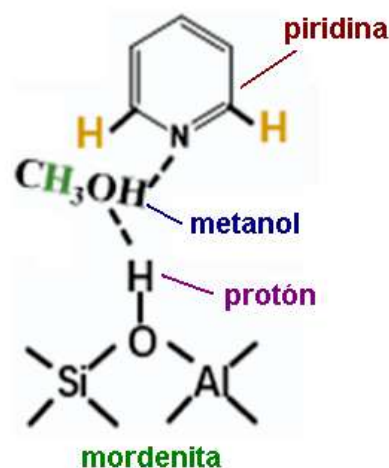


Figura 6.11. Molécula del metanol encriptada entre el sitio ácido en la superficie de la zeolita y la piridina. (Figura adaptada de Sun y col., 2024).

El desplazamiento de la señal C_{13} RMN del metanol hacia el cero de la escala se basa en la protección que tiene el carbono del metanol debido a la cercanía de la piridina. El pico más grande se debe a la señal RMN del carbono del metanol ligado al sitio protónico y se localiza en la posición de 49.5 ppm. Un análisis RMN para los núcleos del nitrógeno (N_7) y del carbono (C_{13}) enlazados en la molécula de piridina adsorbida, además de usar radiofrecuencias particulares, es necesario aplicar la variante de la resonancia magnética definida como *giro en ángulo mágico*.

Cuando la temperatura se eleva, comienza la conversión del metanol y se sabe que el primer paso es la combinación de dos moléculas vecinas de metanol para formar el di-metil-éter (DME: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) el cual aparece en el segundo espectro en 59.5 ppm (Figura 6.12). Su señal es un solo pico porque el oxígeno es el átomo ligado al sitio ácido, en un momento dado, de tal manera que los dos carbonos son iguales y contribuyen al único pico para la identificación del DME.

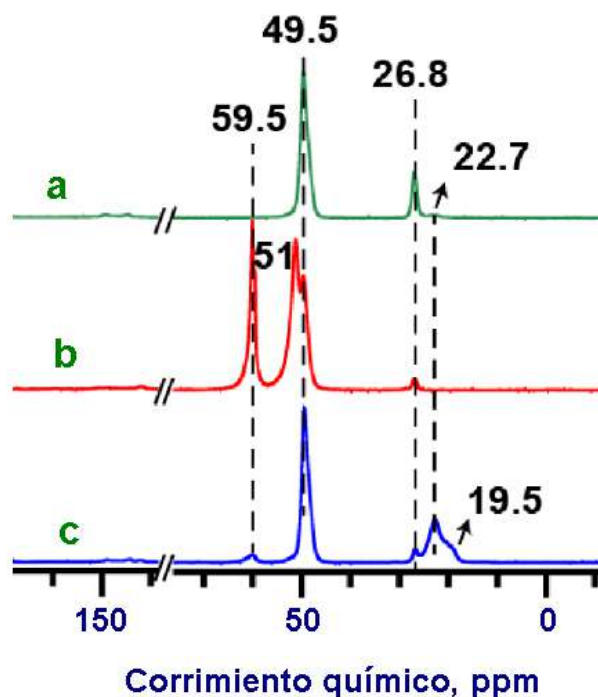


Figura 6.12. Espectros C_{13} RMN obtenidos; a) Mordenita con metanol adsorbido, b) 5 min después de la reacción, c) 30 min después de iniciada la conversión del metanol. (Adaptados de Sun y col., 2024).

Al transcurrir sesenta minutos de reacción, el di-metil-éter casi desaparece ya que es solo un intermediario en la formación de otros compuestos, principalmente olefinas como producto final (Medina-Valtierra, 1992). Parte del metanol permanece adsorbida directamente en los sitios ácidos protónicos y aparecen otros compuestos que, de acuerdo con los investigadores del equipo chino, son grupos acetilo, ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, o bien $\text{CH}_2=\text{CH-}$), en 22.7 y 19.5 ppm ya que en ambos casos probables se tienen dos carbonos inmersos en un diferente medio ambiente.

Si se analizan núcleos en moléculas que están menos protegidas que el tetra-metil-silano, se obtienen desplazamientos con valores positivos en unidades ppm en los espectros, así como

se ha señalado y se han presentado casos particulares. Sin embargo, si hay núcleos de moléculas más protegidos que la misma molécula que se usa comúnmente como referencia, los desplazamientos tendrán valores negativos en los espectros de esta clase.

Transferencia de energía fotónica hacia los enlaces átomo-átomo: Espectroscopia Raman.

Fonones en los sólidos cristalinos

En física, un fonón es un tipo de cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que ocurre en redes cristalinas como la red atómica de un sólido. Los fonones son la versión mecano-cuántica de un tipo especial de movimiento vibratorio denominado en mecánica clásica como *modos normales de vibración*, es decir, ondas que se propagan por la red de un cristal, que pueden describirse bajo ciertas condiciones como paquetes de energía al igual que los fotones.

Los modos cuantizados vibratorios o fonones son característicos de cada material y su estudio es importante porque juegan un papel importante en muchas de las propiedades físicas como la conductividad térmica y la conductividad eléctrica, entre otras. El concepto de fonones fue introducido en 1932 por el físico soviético Igor Tamm.

En espectroscopia Raman, la luz láser de excitación interactúa con la red cristalina generando fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo (señal Raman). El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales de los sólidos cristalinos permitiendo su caracterización. Estos desplazamientos de energía debido a la generación de fonones en un espectro Raman se observan como picos y cada pico Raman corresponde a un fonón en particular. Por ser la técnica que analiza modos vibracionales, la espectroscopia infrarroja (IR) también proporciona información de los fonones similar a la espectroscopia Raman, que es complementaria.

Espectroscopia Raman mejorada o estimulada en superficies (SERS)

A pesar que la técnica Raman fue descubierta en 1928, no fue sino hasta la década de 1960 cuando se pudo empezar a utilizar en el laboratorio gracias al descubrimiento del láser. La **espectroscopia Raman** presenta muy baja eficiencia con respecto a otras técnicas de caracterización espectroscópica, ya que este es un fenómeno débil donde se dispersan los fotones de manera inelástica, aproximadamente uno en más de un millón de fotones. La

dispersión elástica de un fotón implica que no hay cambio en su longitud de onda y se conoce como **esparcimiento Raleigh**.

Dado que la intensidad de la señal Raman es proporcional al cuadrado del momento dipolar eléctrico, hay dos caminos posibles para amplificar la señal; mejorar la polarizabilidad α , o intensificar el campo eléctrico E del haz de luz láser. La mejora de la polarizabilidad α o mejora química puede ocurrir debido a un efecto de transferencia de carga o formación de enlaces químicos entre la superficie de un metal y las moléculas bajo observación. La intensificación del campo eléctrico puede ocurrir al interaccionar el haz láser con las irregularidades de la superficie del metal. Es probable que la luz láser excite los electrones de conducción en la superficie del metal, lo que provoca la resonancia del plasma en la superficie (un plasmon describe al campo electromagnético producido por las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en un material) y por consecuencia una fuerte intensificación del campo eléctrico local. En 1974 Fleischmann y su equipo descubrieron esta manera de amplificar la señal Raman, (Fleischmann y col., 1974) para lo cual la molécula de estudio (piridina) fue adsorbida sobre electrodos de plata rugosos; lo cual abrió nuevas vías a los investigadores para la **dispersión Raman mejorada en superficie SERS** (en inglés; surface-enhanced Raman scattering).

Por sus propiedades, en la técnica espectroscópica SERS, se han usado nano partículas sobre todo de metales nobles, que son partículas que poseen las tres dimensiones menores que 100 nm. Otro tipo nano partículas metálicas con nuevos enfoques se han sintetizado con objeto de alguna mejora electromagnética, lo que ayuda enormemente a mejorar las señales Raman.

En algunos casos se emplean soluciones líquidas integrales que se forman mezclando soluciones de nano partículas metálicas y soluciones de analitos. En este caso la interacción entre el campo electromagnético y los analitos permite la detección por la técnica SERS. El oro y la plata como coloides formados estos en soluciones originales alcalinas, son buenas alternativas para conseguir grandes mejoras de la señal Raman.

Cuando se utilizan nanopartículas coloidales como medio de estimulación Raman, se logra la amplificación de señal en un factor un poco mayor a 100 en mediciones de líquidos, mientras que si se utilizan agregados de partículas, se obtiene un mejoramiento promedio un poco mayor a 1000 para la muestra en volumen de dispersión. Estos factores de mejora abrieron nuevas fronteras para la detección de moléculas aisladas o solas, aunque la reproducibilidad de las

mediciones de líquidos con factores de mejora altos es difícil de lograr. La Figura 6.13 muestra un esquema simulado de la interacción de la molécula orgánica 4-amino-butil-tiol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$) con un sustrato de plata (Ag) usado en la técnica SERS.

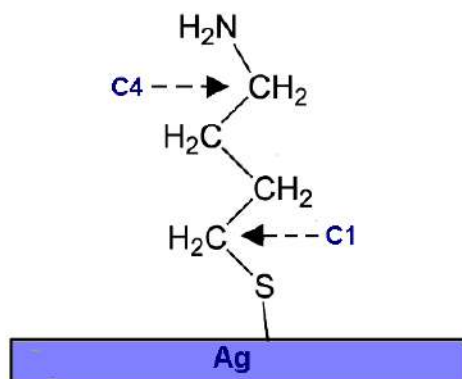


Figura 6.13. Esquema de la molécula amino-butil-tiol adsorbida en un sustrato de plata.
(Figura compuesta usando imágenes libres de moléculas orgánicas).

De manera similar y con el fin de amplificar la señal Raman se usan sustratos SERS basado en nanopartículas metálicas en el que las condiciones geométricas de las nano partículas y su distribución pueden promover el confinamiento del campo electromagnético permitiendo factores de mejora de más de 1000 para señales SERS. Cuando los sustratos SERS alcanzan la amplificación un poco mayor de cien, se convierten en la herramienta vital para identificar incluso una sola molécula. Debido a que los sustratos SERS se aplican para detectar bajas concentraciones moleculares, estos han encontrado un especial interés en la investigación de nuevos sistemas de detección.

El método para la construcción de sustratos SERS es un tema de investigación ampliamente explorado en la actualidad. Los sustratos SERS se pueden dividir en dos clases fundamentales de sustratos: sustratos aleatorios y de ingeniería. Los sustratos aleatorios, como los aglomerados de nanopartículas fractales, pueden admitir modos dipolares localizados, lo que conduce a altas mejoras de la señal SERS. Cuando los modos dipolares resuenan con la longitud de onda en regiones altamente localizadas se genera la intensa mejora del campo local que se cree son causadas por resonancias de plasmones superficiales locales, dichas regiones se denominan “puntos calientes”. Han surgido dos estrategias que pueden generar puntos calientes en la punta de nanopartículas aprovechando el “efecto pararrayos” (efecto antena en donde las puntas aglomeran carga eléctrica), fenómeno que ocurre en las puntas nítidas o en

la "región de brecha" entre dos nano partículas estrechamente espaciadas debido al acoplamiento de modos de plasmón. La reproducibilidad de sus factores de mejora es difícil de controlar ya que sus estructuras son completamente aleatorias, por lo que los sustratos diseñados son el mejor enfoque para lograr los puntos calientes.

Para el "efecto pararrayos" se han simulado varias formas geométricas novedosas de nano partículas metálicas, con el fin de explorar diferentes variaciones en el confinamiento del campo electromagnético, tales como: nanoesferas, nanotriángulos, nanobarras, nanotubos y nanocavidades. Ejemplos de estas formas singulares se muestran en la Figura 6.14.

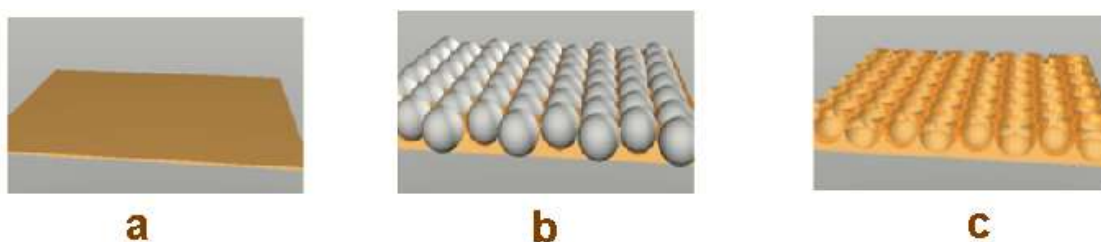


Figura 6.14. Imágenes de nano formas; a) recubrimiento de nanopartículas de oro, b) nano esferas de plata sobre un sustrato y c) nano cavidades de oro. (Imágenes libres del internet).

La distancia óptima entre nano partículas, se ha definido de 1 a 2 nm. Algunos estudios sobre la dependencia de la distancia entre partículas, muestran que el límite para buenas señales SERS es aproximadamente 30 nm. Por otro lado, en SERS se presenta un caso particular en el que las nano partículas, la excitación y la molécula tienen la misma longitud de onda de resonancia. Este caso particular puede alcanzar grandes amplificaciones de señal Raman en los puntos calientes y recibe el nombre de **dispersión Raman de resonancia mejorada en superficie** (SERRS). Tal estimulación Raman sólo se presenta en algunos casos y requiere que el analito coincida en modos de resonancia con el sustrato SERS.

El uso del sólido cristalino SBA-15, con mesoporos (entre los microporos y los macro-poros) y canales en su estructura compuesta de átomos de silicio (Si) enlazados entre sí, es un buen ejemplo de un sustrato modificado con nanopartículas de oro (Au) para mejorar las señales Raman de moléculas excitadas.

El material Au/SBA-15 en forma de polvo resultó ser un sustrato muy eficiente para estimular señales SERS de la 4-mercapto-pyridina (4-MPy) embebida en los meso-canales cilíndricos de esta sílica, de acuerdo con el estudio realizado por T. Silva y colaboradores en 2011. Estos

investigadores lograron encapsular las nanopartículas de *Au* dentro de los canales del sustrato original mediante un proceso de electrodeposición que después de la preparación del material, se promovió la nucleación y crecimiento controlado de las nanopartículas desde la solución de sulfato de oro. En la Figura 6.15 se esquematiza de modo simple la funcionalización de la silica meso-porosa en el sustrato SERS definido como Au/SBA-15.

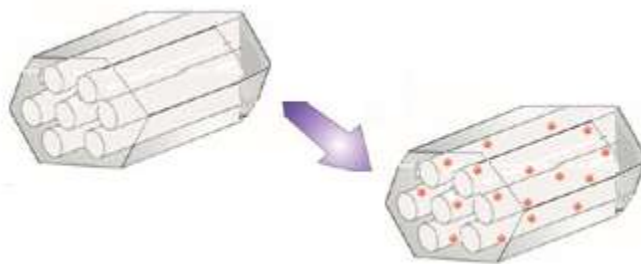


Figura 6.15. Representación de la incorporación de nanopartículas de *Au* dentro de los canales de la silica meso-porosa SBA-15. (Esquemas adaptados de Silva y col., 2011).

Para evidenciar la actividad SERS de Au/SBA-15, se usó como molécula de registro la mercaptano-piridina. Por lo común se usaron 5 mg de polvo tanto del sustrato original como del sustrato modificado en cada experimento. La muestra fue impregnada con 5 ml de 4-MPy como solución diluida y luego secada al vacío. Los dos sustratos resultantes fueron usados directamente y en igual modo en la aplicación de la técnica Raman cuyos espectros se presentan en la Figura 6.16 en forma de señales de dispersión fotónica que son gráficas de corrimiento Raman vs. Intensidad de la señal. El corrimiento Raman se calcula midiendo la diferencia entre los recíprocos de la longitud de onda incidente y la longitud de onda dispersada.

$$\Delta\nu = 1/\lambda_i - 1/\lambda_d \quad \dots (6.3)$$

La diferencia resultante para cada señal detectada se expresa comúnmente en centímetros recíprocos (cm^{-1} o $1/\text{cm}$), o sea; **número de onda**, que son unidades que se usan para las señales que emiten los enlaces átomo-átomo en moléculas o en un material sólido continuo.

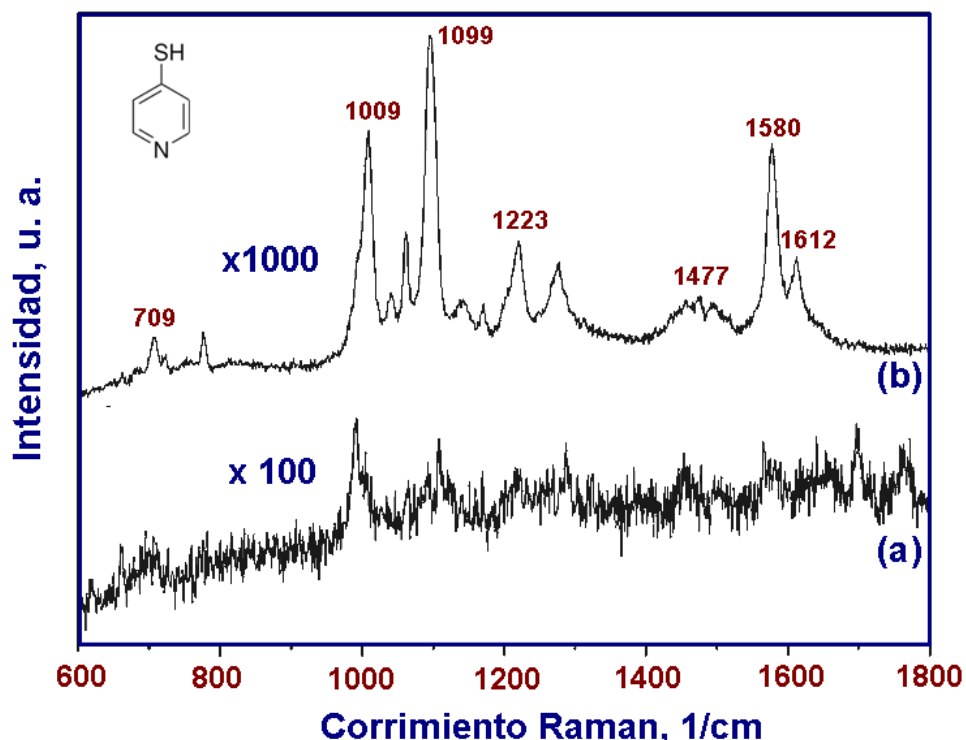


Figura 6.16. a) Espectro Raman normal de la 4-MPy usando el sustrato SBA-15. b) Espectro SERS de la 4-MPy usando el sustrato Au/SBA-15. (Figura adaptada de Silva y col., 2011)

Los picos característicos de la molécula prueba se observan en el espectro de Raman normal, aunque algunas señales están indefinidas. Al contrario, el espectro SERS muestra claramente varios de sus picos muy intensos cuya posición se indican en el espectro y que son bandas características de la 4-MPy. Desde la banda en 1612 cm^{-1} que indica el estrechamiento de los enlaces del anillo hasta la banda en 709 cm^{-1} que indica principalmente el estrechamiento del enlace C-S y pasando por la palpitación del anillo marcado por las bandas en 1009 y 1099 cm^{-1} .

En este estudio las bandas características de la 4-MPy se confirmaron con resultados de estudios previamente publicados, pero cuando se trata de identificar moléculas solitarias, es necesario consultar tablas de vibraciones IR-Raman o bien, el archivo de un banco de datos para el mismo tipo de vibraciones o bandas. Se concluye que las señales Raman debido al efecto del sustrato Au/SBA-15 fueron mayores entre cuatro y cinco órdenes de magnitud que las señales Raman con el sustrato original, gran diferencia sin duda alguna.

Aplicación de la luz polarizada en la espectroscopia Raman

La luz está formada por ondas electromagnéticas cuyas vibraciones son transversales a la dirección de propagación. La polarización de la luz es la propiedad que es descrita por la figura geométrica que dibuja las oscilaciones transversales del campo eléctrico (visto de frente) al propagarse en el espacio. Si estas oscilaciones describen imágenes como las mostradas en la siguiente Figura 6.17, se dice que la luz esta polarizada mas sin embargo si no describe ninguna figura geométrica la luz no esta polarizada (Schrader, 1995).

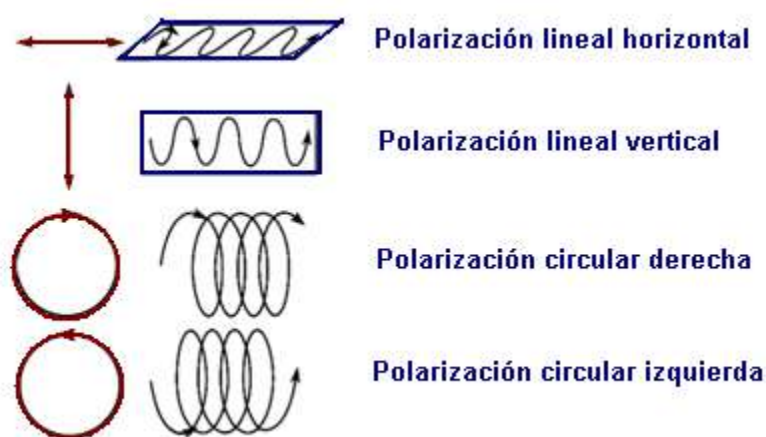


Figura 6.17. Representación esquemática de la polarización lineal y circular

La polarización junto con la fotometría, la espectroscopia y el análisis de imágenes de diferentes fuentes de radiación ha hecho posible incontables descubrimientos científicos como en el área de la astrofísica. Históricamente este fenómeno se atribuyó al descubrimiento hecho por un marinero que regresó a Copenhague desde Islandia, trayendo consigo hermosos cristales que ahora conocemos como calcita. Estos cristales fueron estudiados en 1669 por Erasmus Bartholin, un médico danés, matemático, y físico. Él observó que las imágenes formadas a través de estos cristales eran dobles. Además, al girar el cristal, la primera imagen permaneció en su lugar mientras que la segunda no permanecía si no que giraba junto con el cristal. Ese fenómeno es conocido como la birrefringencia, o doble refracción, generalmente se presenta en la calcita y en algunos plásticos sometidos a tensión como el celofán. Ver Figura 6.18.

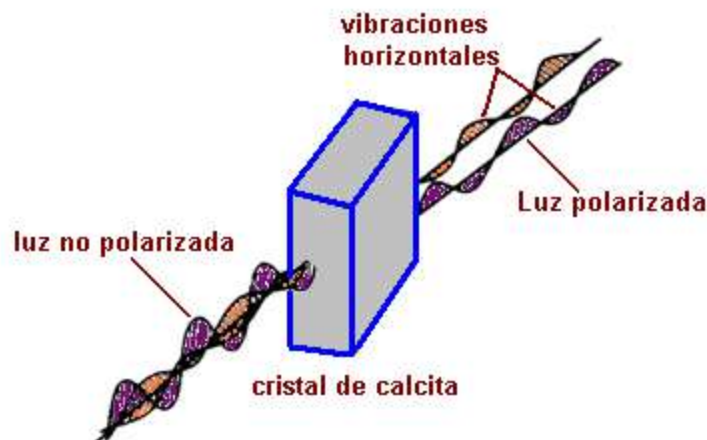


Figura 6.18. Polarización de la luz en un cristal de calcita

Estos materiales son isótropos (sus propiedades no dependen de la dirección en la cual son medidas). La luz incidente se separa en dos haces llamados ordinario y extraordinario. Estos haces están polarizados en direcciones perpendiculares entre sí. Varios científicos estudiaron este fenómeno por ejemplo Christiaan Huygens y Sir Isaac Newton.

Huygens explicó la doble refracción con la idea de frentes de onda propagándose. En general, cuando un rayo de luz atraviesa un cristal, como la calcita, este se descompone en dos rayos cuyas ondas vibran en planos perpendiculares (Rodríguez, 2018). Huygens formuló la hipótesis de que la luz está formada por ondas longitudinales. O sea, la luz ondula en la dirección de su desplazamiento a semejanza de las ondas sonoras.

Por otro lado, Newton describió que la luz tienen las mismas propiedades en todas las direcciones perpendiculares a la dirección de propagación, mientras que los rayos doblemente refractados mostraban diferentes propiedades en diferentes direcciones en un plano perpendicular a la dirección de propagación.

En general, la mayor parte del debate científico sobre la óptica durante el siglo XVIII estaba entre las teorías corpusculares y ondulatorias, pero la doble refracción seguía siendo un problema importante sobre el cual no se tenía un consenso. De hecho, Huygens en su libro *Traité de la Lumière* publicado en 1690 describió el fenómeno observado en los cristales de calcita como maravilloso. En ese momento no existía la explicación concluyente acerca de este fenómeno.

Sin embargo, George Gabriel Stokes, Profesor de Matemáticas en la Universidad de Cambridge, estableció un formalismo matemático para describir el estado de polarización de cualquier haz de luz. Este formalismo describiría el fenómeno presente en los cristales de calcita y que tanto intrigó a Huygens.

Observaciones astronómicas de luz polarizada comenzaron en la mitad del siglo XIX. Una de las primeras publicaciones estudiaba la polarización lineal de la luz solar reflejada por la luna. También, la polarización lineal de la corona solar fue estudiada por E. Edlund en 1860. Desde entonces esta área evolucionó notablemente desde el campo de la polarización óptica hasta la polarización de ondas de radio. El pequeño porcentaje de ondas de radio reflejadas por la luna y que son parte de la radiación solar, dan una imagen multicolor de la luna cuando se observan con un radiotelescopio. Por otro lado, el ojo humano detecta la luz de la luna polarizada, bastante singular y, casi extraña, cuando se refleja en el suelo en una noche de luna llena sin interferencia lumínica y lejos de la ciudad.

Actualmente Se utilizan cinco fenómenos ópticos diferentes para producir polarización lineal: dicroísmo, birrefringencia, dispersión, reflexión y reflexión-transmisión mediante rejillas. Los dispositivos que provocan una preferencia espacial de las vibraciones de las ondas electromagnéticas se denominan en general polarizadores. Dependiendo del tipo de polarización, los polarizadores son lineales, circulares o elípticos.

Los polarizadores podrían tener dos funciones: primero producir polarizaciones lineales y segundo detectar y analizar la polarización existente. En esta segunda función los polarizadores se denominan analizadores.

En conjunto, polarizador y analizador se han empleado principalmente para estudiar la actividad óptica de diversos materiales. La actividad óptica es la capacidad de un compuesto de rotar el plano de la luz polarizada.

Los materiales orgánicos suelen exhibir actividad óptica y más específicamente las moléculas quirales que se derivan en enantiómeros. Por ejemplo, la solución de azúcar exhibe rotación óptica cuando se observa a través de un polarímetro porque es ópticamente activa. Por lo común solo uno de los dos enantiómeros es activo ópticamente hablando y eso es vital para identificar o separar los enantiómero R y S de moléculas o compuestos quirales.

Se dice que un compuesto es ópticamente activo cuando la luz linealmente polarizada gira cuando lo atraviesa. La rotación óptica es el ángulo que gira el plano de polarización cuando la

luz polarizada atraviesa alguna capa de líquido. La rotación óptica es el efecto que está determinado por la concentración de moléculas quirales y su estructura molecular en sustancias, ya que cada sustancia óptica activa tiene su propia rotación específica.

En general la polarización ha encontrado amplias aplicaciones en muchas áreas científicas. Su aplicación en espectroscopia ha sido desde altas energías a bajas energías de la luz. En espectroscopia vibracional, los polarizadores se han empleado principalmente como analizadores para estudiar la actividad óptica vibracional de diversos materiales.

En la Figura 6.19 se presenta un equipo experimental Raman que cuenta con un polarizador lineal colocado entre lentes ópticos. Este equipo es capaz de transmitir la radiación cuyo plano de polarización puede ser paralelo ($\parallel$) o perpendicular ($\perp$) al plano de polarización de la radiación del haz láser.

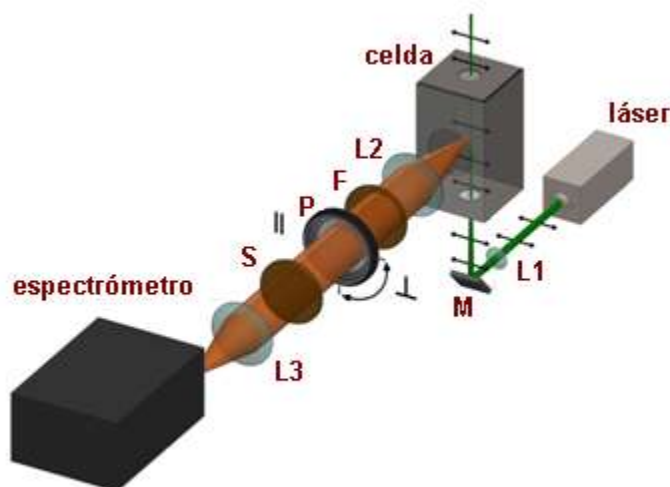


Figura 6.19. Esquema de un espectrómetro con polarización del haz láser. L1, L2 y L3 = lentes, M = espejo, F = filtro notch, P = polarizador y S = codificador. (Adaptado de Petrov y Matrosov, 2023).

La ventaja que ofrece la espectroscopia Raman, entre otras, es la posibilidad de realizar medidas de polarización en la señal Raman de los materiales. Con ello, se puede determinar la simetría de las vibraciones moleculares, detectar la orientación de moléculas ya sea en estado libre o adsorbidas en superficies, discriminar enantiómeros, eliminar ruido de fondo y minimizar la interferencia por fluorescencia emitida.

En particular la actividad óptica vibracional en la espectroscopia Raman se obtiene al considerar y seleccionar en la instrumentación, determinado estado de polarización de la luz,

que se observa en los cambios que sufre el perfil de intensidades del espectro Raman para cada determinado estado de polarización y así calcular los índices de despolarización con polarización lineal y la actividad óptica Raman con polarización circular.

La actividad óptica Raman se podría considerar la huella digital más específica de cada material, ya que pueden observar cambios únicos en la intensidad relativa de los picos con tan solo girar la muestra y/o considerar diferentes estados de polarización de la luz.

Los índices de despolarización de las bandas Raman proporcionan información valiosa sobre la simetría de vibraciones que es indispensable para realizar asignaciones de bandas. La Figura 6.20 muestra un sistema de coordenadas que se utiliza frecuentemente para mediciones de relaciones de despolarización.

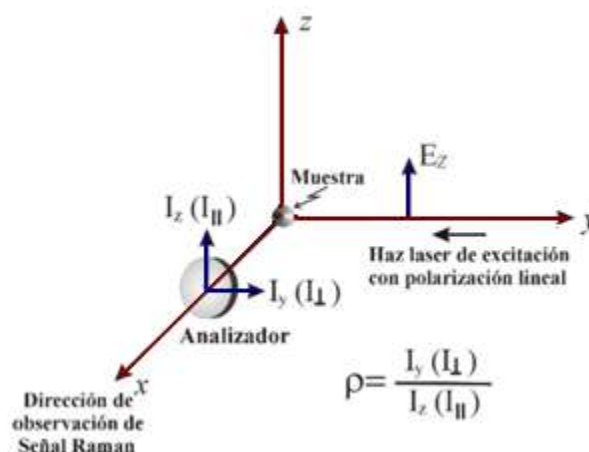


Figura 6.20. Sistema de coordenadas para medir relaciones de despolarización.

(Esquema libre en el internet).

De acuerdo con la Figura 6.20, moléculas situadas en el origen de coordenadas son irradiadas desde la dirección **y** con luz láser polarizada lineal cuyo campo eléctrico oscila en el plano **yz** (E_z). Si se observa la señal Raman desde la dirección **x**, y se miden sus intensidades seleccionando las direcciones **y** y **z** con un analizador, la relación de despolarización, ρ , está definida en la misma Figura 6.20. En donde I_y e I_z son las intensidades de la señal Raman en las direcciones **y** y **z**, respectivamente. Para vibraciones totalmente simétricas $0 \leq \rho < \frac{3}{4}$, y para vibraciones no totalmente simétricas $\rho = \frac{3}{4}$.

Un ejemplo particular de este procedimiento son los resultados plasmados en la Figura 6.21 que muestra los espectros Raman del tetracloruro de carbono (CCl_4) obtenidos al emplear un analizador en las direcciones **y** y **z**.

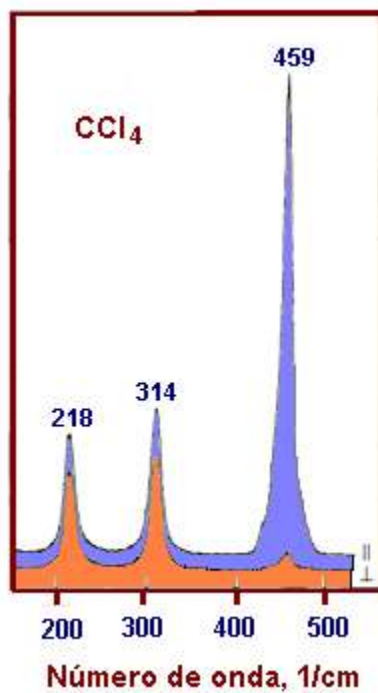


Figura 6.21. Espectros Raman de CCl_4 obtenidos al emplear un analizador en las direcciones **y** y **z**.
(Adaptado de Ferraro y col., 2003)

En este caso, los valores de ρ obtenidos fueron 0.02 para los modos totalmente simétricos (459 cm^{-1}) y 0.75 para los modos no totalmente simétricos (314 y 218 cm^{-1}), que es lo que se quería demostrar respecto a esta molécula inorgánica, simétrica y sin protones en su estructura.

El principio básico de la actividad óptica Raman para la polarización circular es que existen diferencias en la señal Raman al seleccionar estados de polarización circularmente derecha e izquierda debido a la quiralidad molecular. Debido a su sensibilidad a la quiralidad, la actividad óptica Raman es prueba útil para definir la estructura biomolecular y el comportamiento en soluciones acuosas. Esta técnica particularmente se ha utilizado para estudiar estructuras de proteínas, ácidos nucleicos, carbohidratos e hidrocarburos.

La espectroscopia Raman se ha usado para analizar los componentes del gas natural sin mucho éxito debido a que la señal del metano, su principal componente, se empalma con las señales de otros compuestos que son intrínsecos del gas natural; como el etano y el propano,

entre otros. Para obtener mejores caracterizaciones del gas, Petrov y Matrosov, dos científicos rusos, publicaron en 2023 la técnica para el análisis del gas natural basada en la espectroscopia Raman polarizada. Ellos usaron componentes isotrópicos de los espectros, donde la dispersión del haz láser es la misma en todas las direcciones; esto con el fin de simplificar el procedimiento para determinar concentraciones y mejorar la exactitud de los compuestos que se empalman y evitar un espectro Raman no conveniente.

Se analizaron varias muestras de gas natural usando Raman convencional y polarizado. Después de cada medición, se cambió la celda del analizador y se obtuvieron espectros muy semejantes en cada caso (ver Figuras 6.22 y 6.23). Las condiciones usadas en las mediciones Raman fueron: el tiempo de registro para cada espectro; 100 s, potencia del láser de 1.5 W y la presión del gas en la celda del equipo de 25 atm.

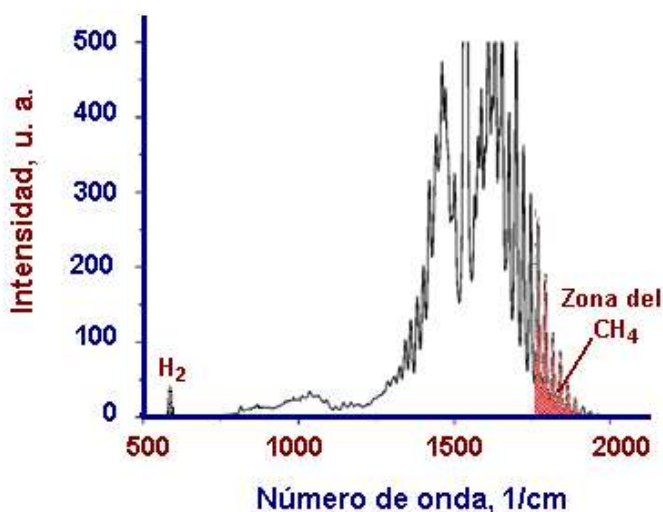


Figura 6.22. Espectro Raman convencional promedio del gas natural. Se indican las zonas donde se ubican el hidrógeno y el metano. (Figura adaptada de Petrov y Matrosov, 2023)

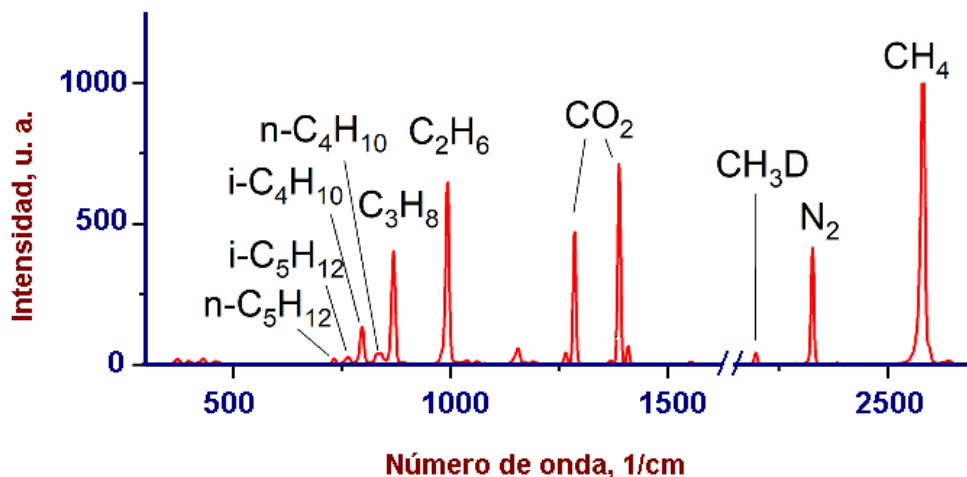


Figura 6.23. Espectro Raman isotrópico promedio del gas natural calculado de polarizar la señal Raman de forma lineal paralela y perpendicular a la polarización del láser usado. Para el oxígeno es necesaria la amplificación de su señal Raman. (Figura adaptada de Petrov y Matrosov, 2023).

El espectro Raman polarizado presentado en la Figura 6.23, da una señal intensa del metano (CH_4) al final del espectro en 2582 cm^{-1} , aunque la mayoría de las muestras de gas natural presentaron concentraciones de metano entre 96 y 99%, la muestra de gas analizada y presentada aquí tiene su concentración muy cercana al 50%. De acuerdo con los espectros obtenidos en tres muestras de gas natural, todos los demás componentes del gas natural están en muy pequeñas concentraciones; etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), iso- y n-butano (C_4H_{10}) y otros, incluyendo, la contribución del hidrógeno (H_2) no es significativa y solo se detecta en el espectro Raman despolarizado. Se observa en los dos tipos de espectros, que las intensidades son diferentes basándose en las escalas del eje y . Lo anterior es debido a que la sensibilidad espectral de un espectrómetro no es la misma respecto a la radiación detectada con Raman polarizado y despolarizado, inclusive no es la misma sensibilidad con diferentes polarizaciones.

Se concluye que los espectros Raman obtenidos con polarización son más simples en principio porque presentan menos superposiciones en las diversas señales. Esto es ventajoso porque se pueden determinar concentraciones de los componentes en la mezcla natural o sintética sin usar algoritmos complejos que pueden fallar si se modifica el ambiente de la muestra o cambia su presión.

Interacción electrón libre – electrón enlazado: un agregado extra

En las moléculas o en un sólido, la distribución de la nube de carga negativa en un *espacio coordinado* determina la posición relativa de los núcleos atómicos. La Figura 6.24 podría ilustrar nubes de electrones alrededor de núcleos atómicos en moléculas orgánicas.

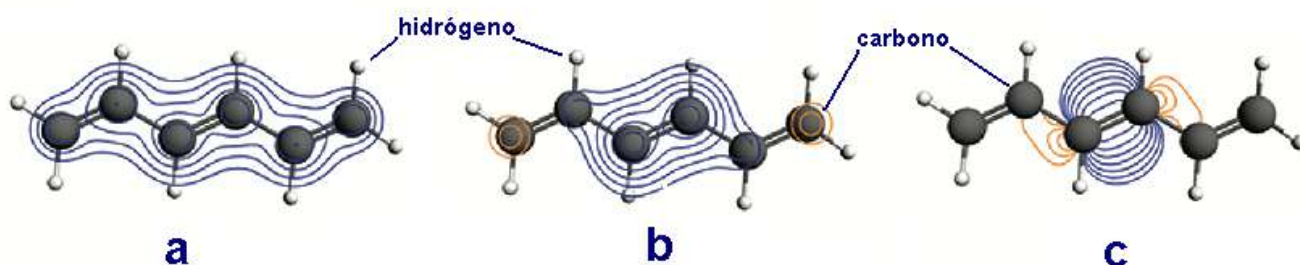


Figura 6.24. a) Contorno de orbitales moleculares deslocalizados en el hexa-trieno. b) Contorno de orbitales moleculares localizados $\pi(\text{C}-\text{C})$. c) Contorno de orbitales moleculares localizados $\sigma(\text{C}-\text{C})$ marcados en color rojo claro. (Esquemas adaptados de J. Autschbach, 2012).

Pero es el movimiento de los electrones lo que proporciona un conocimiento completo sobre la ubicación y dinamismo de los átomos que constituyen el sistema. Esto se puede imaginar como la distribución de velocidades en el *espacio-tiempo*.

La combinación probable de energía y momento de los electrones se entiende como la distribución de la densidad *energía-momento* o *momento energético*. La medición de este fenómeno brinda la medición experimental y directa acerca de los orbitales y de los enlaces de átomos en moléculas o en sólidos abriendo nuevas perspectivas acerca de la estructura electrónica que es base de otra técnica analítica; la **espectroscopia del momento del electrón** (EME).

El momentum (o el momento en general) del electrón es el cambio físico que sufre el electrón por causas externas. La aplicación de un campo magnético cambia el sentido de su giro (espín electrónico) y por ende cambia la dirección y el valor de su momento magnético. Por otro lado, la energía de enlace del electrón, cuando los átomos están enlazados en forma de enjambre o como molécula diatómica, y por consecuencia la energía del orbital se puede transferir en energía cinética si el electrón es colisionado por otra partícula que se conduce como un proyectil.

En esta técnica espectroscópica, se hace incidir un haz de electrones energizados sobre la muestra objetivo que en algunos casos puede ser un agrupamiento de moléculas o alguna película sólida delgada. Se ha agregado esta técnica dentro de la descripción de las técnicas de la espectroscopia molecular por la razón que los electrones y sobre todo un haz de estos, se comporta como un cúmulo de partículas y como ondas electromagnéticas a la vez de acuerdo con las teorías cuánticas de la física moderna.

Después de impactar la muestra, varios de estos electrones emergen dispersos al otro lado de la muestra. Existe la interacción y la transferencia de energía con electrones de enlace en la muestra que también emergen, ambos electrones en ángulos diferentes entre sí respecto al haz incidente y creando ionización en las moléculas o en el sólido en cuestión. Este fenómeno se le conoce como *colisión binaria* ($e, 2e$) y tiene como característica que los dos tipos de electrones emergiendo del material de colisión, también presentan un momento de energía con diferente intensidad. La Figura 6.25 representa grosso modo la esencia de esta técnica espectroscópica.

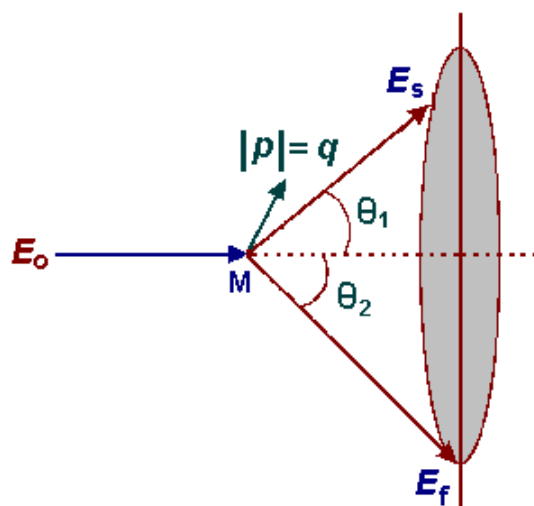


Figura 6.25. Representación de la geometría de un experimento de colisión binaria.

En el punto M se origina la colisión de los electrones (M. Vos y colaboradores, 1997).

Los dos electrones, el disperso y el expulsado, se analizan simultáneamente y se miden sus energías y sus momentos; E_s y p_s para el más lento de los dos electrones, E_f y p_f para el más rápido. Al comparar las energías y los momentos de ambos electrones respecto a la energía y

momento del electrón incidente (E_o y p_o), se obtiene los valores de la energía de enlace (ε) y el momento del electrón eyectado justo antes de la colisión.

$$\varepsilon = E_o - E_s - E_f \quad \dots \quad (6.4)$$

El resultado de esta ecuación debe ser diferente a cero para obtener el valor de la energía de enlace del electrón desprendido de la muestra. Es obvio que, si se aumenta la energía del electrón entrando al objetivo, colisionará más fuertemente con los electrones de valencia y esto ocasionará cambios en la energía de los electrones emergiendo y por consecuencia en la intensidad y despliegue de sus momentos, sin embargo, existe el criterio que la densidad energía-momento no cambia con la energía del electrón incidente. Si las energías de los electrones del sistema binario son suficientemente altas, estos pueden tratarse como planos de onda con el fin de medir el momento del electrón enlazado (q) en la muestra antes de que ocurra la colisión con el electrón incidente por medio de la siguiente sencilla ecuación:

$$q = p_s + p_f - p_o \quad \dots \quad (6.5)$$

En esta técnica, la energía de un nivel molecular puede ser asociada a un orbital electrónico desplazándose en el espacio-momento mediante la intensidad del momento energético (ε, q). De aquí que la cantidad total medida es la densidad del del momento energético y es igual a la suma de la intensidad de todos los orbitales involucrados por unidad de energía. Tal relación directa es la propiedad establecida por esta técnica y por tal razón se le conoce como **espectroscopia del momento del electrón**.

Se pueden considerar las dos aplicaciones más importantes de la espectroscopia del momento del electrón, entre otras interesantes, referidas al estudio de moléculas y sólidos:

- 1) Estructura electrónica en moléculas, radicales libres, iones, y sólidos.
- 2) Efectos de la interacción espín-orbital en átomos combinados y moléculas.
- 3) Medición directa del tipo de enlaces y orbitales en átomos, moléculas y sólidos.
- 4) Densidad de los electrones como función de su energía y momento.

Vos y McCarthy en su estudio de 1977, obtuvieron un recubrimiento de alúmina (Al_2O_3) en forma de película delgada sobre aluminio puro cuando expusieron un pequeño trozo de este metal a la intemperie por un determinado tiempo y a condiciones estándar. El espectro EME obtenido es solamente de la delgada capa oxidada. Las imágenes de la Figura 6.26, de acuerdo con la forma de los espectros, muestran que en la alúmina formada los iones Al^{3+} y O^{2-} presentan en su capa electrónica de valencia, los orbitales $2s$ y $2p$.

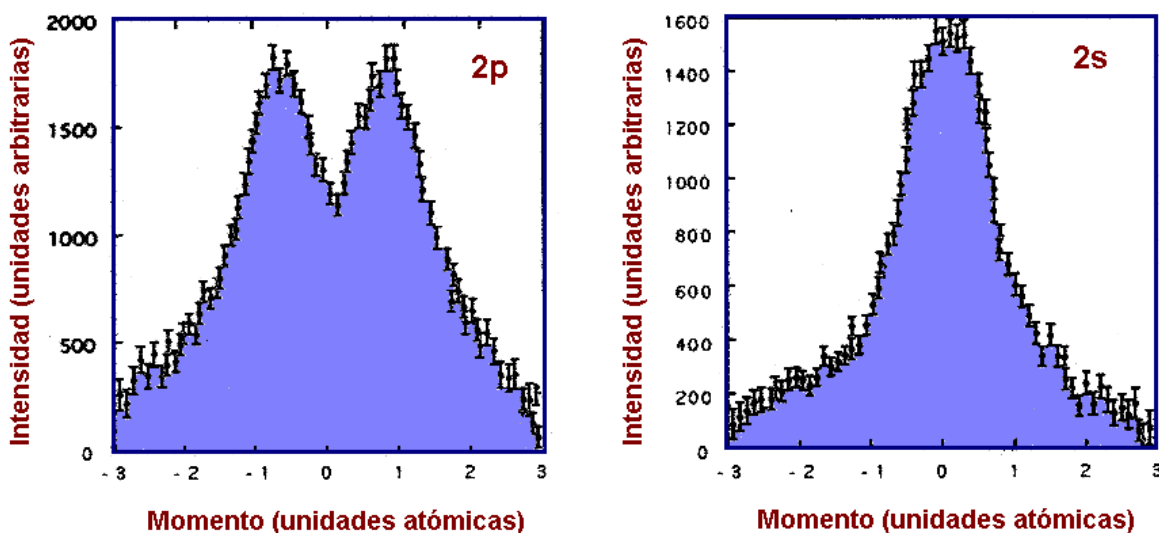


Figura 6.26. Imagen de las densidades del momento para dos energías de enlace en diferentes colisiones binarias (espectros adaptados de Vos y McCarthy, 1997).

Ambos espectros muestran picos diferentes respecto a la distribución de sus momentos y energías. La forma de los picos puede ser asociada con electrones tipo σ y modelados como un promedio de la densidad del momento basal. Estos resultados se compararon con mediciones similares realizadas a la muestra de aluminio bajo las mismas condiciones con resultados diferentes como era de esperarse.

Las energías de enlace de los electrones $2s$ y $2p$ son menores en el oxígeno (^{16}O) que en el aluminio (^{27}Al) debido a que el oxígeno tiene un núcleo atómico con carga positiva menor. Es así como, los orbitales más externos del Al_2O_3 son los orbitales $2p$ and $2s$, en ese orden, y son los orbitales asociados a los átomos de oxígeno ya que la configuración electrónica hibridada

del ^8O es, $1s^2$ **$2s^1$** $2p_x^2$ $2p_y^2$ **$2p_z^1$** y son los orbitales señalados con negritas los que comparten su electrón en los enlaces formados en la molécula.

Los espectros (e,2e), fueron sensibles a la oxidación del recubrimiento de aluminio debido al carácter lábil de este metal. En acuerdo con el espectro obtenido, la energía de enlace máxima del orbital interno 2s es a un valor cero para el momento, calculado con las expresiones de la mecánica cuántica. Por otro lado, el orbital 2p presenta un máximo para la energía de enlace a valores finitos del momento.

La simetría de los espectros indica que el enlace para los orbitales 2p es diferente del enlace para los orbitales 2s como era de esperarse. Tanto los enlaces 2s como los enlaces 2p, los espectros indican que ambos son del tipo enlazante y esto se ilustra en la Figura 6.27 que corresponde a experimentos realizados para la molécula de agua por Brion y colaboradores (2001).

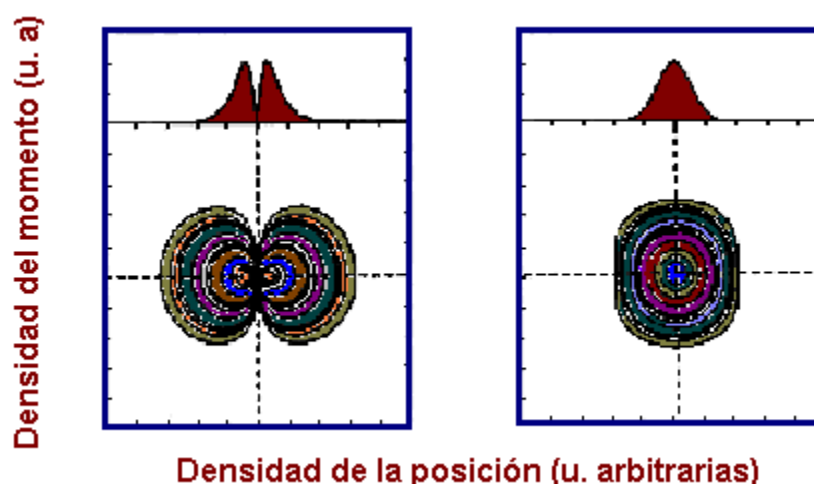


Figura 6.27. Mapas de la densidad de orbitales en momento y posición espacial para los orbitales de valencia del agua (adaptadas de Brion y colaboradores, 2001).

En este caso, el orbital 2p del oxígeno tiene dos lóbulos de signo contrario ubicados a cada lado del núcleo atómico resultando un orbital molecular enlazante al combinarse con orbitales 3p del aluminio con signo contrario, esto de acuerdo con la configuración electrónica hibridada del ^{13}Al ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ **$3s^1$** **$3p_x^1$** **$3p_y^1$** , los orbitales señalados con negritas son los que comparten su electrón en los enlaces formados en la molécula de Al_2O_3 .

Los espectros para el aluminio antes de oxidarse presentan simetría diferente de los orbitales $3p$ respecto a los orbitales $2p$ de la alúmina (espectros no presentados aquí). Para el metal aluminio, los picos alrededor del cero que corresponde al momento, están más separados lo que se concluye que los electrones están más libres en el sólido y se comportan cercanamente a los electrones en la molécula diatómica de hidrogeno.

Los resultados del uso de la espectroscopia EME que se presentan en esta sección, es solo una muestra de varios otros que han obtenido los grupos científicos que se han mencionado, y sirven de complemento y parangón a los conceptos vertidos en al Capítulo 4 sobre la simetría y otras características de los orbitales atómicos y moleculares. Con el procedimiento aplicado por primera vez por Vos y McCarthy (1997), se asienta el potencial de la técnica EME en la aplicación a materiales sólidos.

Referencias

- Alcañiz, J. E., (2023), Simetría en moléculas y cristales, Universidad de Alcalá, España.
- Autschbach, J., (2012), Orbitals: Some Fiction and Some Facts, J. Chem. Educ., 89, 1032-1040.
- Baumann, J., (+17 colaboradores),(2017), Laboratory Setup for Scanning-Free Grazing Emission X-ray Fluorescence, Anal. Chem. 89, 1965–1971.
- Brion, C. E., Cooper, G., Zheng Y., Litvinyuk I. V., McCarthy, I. E., 2001, Imaging of orbital electron densities by electron momentum spectroscopy $\pm$ a chemical interpretation of the binary (e, 2e) reaction, Chemical Physics 270, 13-30.
- Butera, R. A., Waldeck, H.A, (2000). An EPR Experiment for the Undergraduate Physical Chemistry Laboratory, J. of Chem. Educ. Vol. 77, No.11, 1489-1491.
- De Angelis, P., Cappabianca, R., Fasano M., Asinari P., Chiavazzo, E. (2024), Enhancing ReaxFF for molecular dynamics simulations of lithium-ion batteries: an interactive reparameterization protocol, Scientific Reports,14:978.
- Dutch, S. I., (199). Periodic Tables of Elemental Abundance, J. of Chem. Educ. Vol. 76, No.3, 356-361.
- Eichinger Jr., J. W., (1977). Enlaces químicos. Introducción y Fundamentos. Publicaciones Cultural, S. A., México, D. F.
- Fernández Álvarez-Estrada, R., Ramón Medrano, M., (2003). Partículas Elementales, México, D.F., Fondo de Cultura Económica.
- Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W., (2003), Introductory Raman Spectroscopy (Second edition) Elsevier, ISBN: 978-0-12-254105-6.
- Finch, L. E., Hillyer, M. M., Leopold, M. C., (2015). Quantitative Analysis of Heavy Metals in Children's Toys and Jewelry: A Multi-Instrument, Multitechnique Exercise in Analytical Chemistry and Public Health, J. of Chem. Educ. Vol. 92, 849–854.
- Gorelik, V. S., Bi, D., Voinov, Y. P., Vodchits, A. I., Gorshunov. B. P., Yurasov, V. I., Yurasoval. I. (2017), Raman spectra of lithium compounds, J. Phys.: Conf. Ser. 918 012035.

- Gardette, V., Motto-Ros, V., Alvarez-Llamas, C., Sancey, L., Duponchel, L., Busser, B. (2023), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Imaging for Material and Biomedical Applications: Recent Advances and Future Perspectives, *Anal. Chem.* 95, 49–69.
- Granados-Correa, F., Bonifacio-Martínez, J., Serrano-Gómez, J. (2010), Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr (VI) adsorption properties, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 26 (2) 129-134.
- Greiner, J., Eriksen, J. (2023), Symmetrization of Localized Molecular Orbitals, *J. Phys. Chem. A*, 127, 3535–3542
- Habata, Y., Akabori, S. (2001). Teaching ^1H NMR spectrometry using computer, *Journal of Chemical Education*, 78, (1), 121.
- Himpsel, F. J., McFeely, F. R., Taleb-Ibrahimi, A., Yarmoff, J. A. (1988), Microscopic Structure of the Si/SiO₂ Interface. *Phys. Rev. B*, 38, 60846-60851.
- Huang, S., Zhibin Wu, Bernt Johannessen, Kecheng Long, Piao Qing, Pan He, Xiaobo Ji, Weifeng Wei, Yuejiao Chen, Libao Chen (2023). Interfacial friction enabling $\leq 20\ \mu\text{m}$ thin free-standing lithium strips for lithium metal batteries, *Nature Communications*14, 5678.
- Ishihara, S., Labuta, J., Futera, Z., Mori, S., Sato, H., Ariga, K., Hill, J. P.. 2018. NMR Spectroscopic Determination of Enantiomeric Excess Using Small Prochiral Molecules, *J. Phys. Chem. B* 122, 5114–5120.
- Karger-Kocsis, J., (1999). Polypropylene: An A-Z Reference Edited by Kilwer Publishers, Dordrecht. ISBN 0 412 80200 7.
- Korin, E., Froumin, N., Cohen, S., (2017). Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017 (3) 882-889.
- Lagorio, M.G., (2000). Electron densities: Pictorial analogies for apparent ambiguities in probability calculations, *Journal of Chemical Education*, 77, (11), 1444.
- López-Ortiz, F., (2019), *Anales de Química.*, 115 (5), 381.
- Mason, J., (1998). Periodic contractions among the elements: Or, on being the right size, *Journal of Chemical Education*, 65, (1), 17.
- McClain, B. L., Clark, S. M., Gabriel, R. L., Ben-Amotz, D. (2000), Educational Applications of IR and Raman Spectroscopy: A Comparison of Experiment and Theory, *J. of Chem. Educ.*, Vol. 77, No. 5, 654-660.

- Medina-Valtierra, J. (1992), Tesis de Doctorado, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tam.
- Medina-Valtierra, J., Camarillo-Martínez, G., (2022), El átomo y la espectroscopia atómica, Ed. Universidad de Guadalajara, México.
- Medina-Valtierra, J., Camarillo-Martínez, G., (2023), Las moléculas y la espectroscopia molecular, Ed. Universidad de Guadalajara, México.
- Milic, M., Targos, K., Tellez-Chavez, M., Thompson, M. A. M., Jennings, J. J., Franz A. K., 2021. NMR Quantification of Hydrogen-Bond-Accepting Ability for Organic Molecules, J. Org. Chem. 86, 6031–6043.
- Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., Shen, Z. (2008). Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, Nano Research 1, 273- 291. J. Org. Chem. 86, 6031–6043.
- Olbris, D. J., Herzfeld, J. (1999). Nucleogenesis: A game with natural rules for teaching nuclear synthesis and decay, J. of Chem. Educ. 76, (3), 349.
- Oparin, A., (2008). El origen de la vida, México, D.F., Editorial Época.
- Oxtoby, D. W., Freeman, W. A., Block, T. F., (1998), Chemistry. Science of change, Third edition, Saunders College Publishers,
- Phan S., Padilla-Gamiño, J. I., Christine K. Luscombe, C.K. (2022), Polymer Testing 116, 107752.
- Randall, D., Hayes, R. T, Wong, A. (2013), A Simple Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) System for Use at Multiple Levels in the Undergraduate Chemistry Curriculum, J. Chem. Educ. 90, 456–462.
- Rahman, M. M, Tan, S., Yang, Y., Zhong, H., Ghose, S., Waluyo, I., Hunt A., Ma, L., Yang, X., Hu, E. (2023) An inorganic-rich but LiF-free interphase for fast charging and long cycle life lithium metal batteries, Nature Communications, 14:8414.
- Reisner, B. A., Kinkaid, M. M., Pratt, J. M., Bentley, A. K., Stewart, J. L., Smith, S. R., Raker, J. R., Lin, S. (2024), How Do Inorganic Students Represent Molecular Orbitals? A Multi-Institutional Study from the Foundation-Level Inorganic Chemistry Course, J. Chem. Educ. 101, 456–466
- Rodríguez, J. M., (2018), Polarización de la luz: conceptos básicos y aplicaciones en astrofísica, Revista Brasileira de Física, Vol. 40, nº 4, e4310 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0024>.

- Sachs, R. G., Goeppert-Mayer, M. (1938). Calculations on a New Neutron-Proton Interaction Potential, *Physical Reviews* 53, 991-998.
- Salvadori, E., Bruzzese, P. C., Giamello, E., Chiesa, M., (2022). Single Metal Atoms on Oxide Surfaces: Assessing the Chemical Bond through ^{17}O Electron Paramagnetic Resonance, *Acc. Chem. Res.*, (en prensa).
- Schrader, B., (1995), *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*, Ed. Weinheim-Basel, Cambridge, New York, NY, USA.
- Shriver, D.F., Atkins P., Langford C.H., (1994), *Inorganic Chemistry*, New York, USA: Freeman & Co.
- Silva, R., Biradar, A. V., Fabris, L., Asefa, T., (2011), Au/SBA-15-Based Robust and Convenient-to-Use Nanopowder Material for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115, 22810–22817.
- Sitio del internet: <http://www.qorganica.es/qot/T12>. La Química Orgánica Transparente, artículo científico de octubre de 2022.
- Sublemontier, O., (+13 colaboradores), (2014), X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3399–3403.
- Sun, Y., Gao, P., Ji, Y., Chen, K., Hou, G. (2024), Evolution of Methanol Molecules within Pyridine-Modified Mordenite Unveiled by Solid-State NMR Spectroscopy, *ACS Catal.* 14, 1494–1504
- Thurston, J. R., Marshak, M. P., Reber, D. (2022), Monitoring Ion Exchange Chromatography with Affordable Flame Emission Spectroscopy, *J. Chem. Educ.* 99, 4051–4056.
- Vos, M., Canney, S. A., McCarthy, I. E., Utteridge, S., Michalewicz, M. T., Weigold, E., (1997), Electron-momentum spectroscopy of fullerene, *Phys. Rev. B*, vol. 56, No. 3, 1309-1315.
- Vos, M., McCarthy, I. (1977), Measuring orbitals and bonding in atoms, molecules, and solids, *Am. J. Phys.*, 65, 544-553.
- Zabula, A. V., Spisak, S. N., Filatov, A. S., Rogachev, A. Y., Petrukhina, M. A. (2018), *Acc. Chem. Res.* 51, 1541–1549.
- Zhang D., Ming Liu, Jiabin Ma, Ke Yang, Zhen Chen, Kaikai Li, Chen Zhang, Yinping Wei, Min Zhou, Peng Wang, Yuanbiao He, Wei Lv, Quan-Hong Yang, Feiyu Kang, Yan-Bing He, (2022), Lithium hexamethyldisilazide as electrolyte additive for efficient cycling of high

voltage non-aqueous lithium metal batteries, *Nature Communications*, 13:6966.

Zhang, S., Wei, X., Cao, X., Peng, M., Wang, M., Jiang, L., Jin, J. (2024), *Nature Communications* 15:238 (publicado en línea, enero de 2024).

Mis archivos

Buscar por Título o Autor

Ayuda

My Files

Administrar archivos					Cargar	
Agregar carpeta Editar Mover Eliminar						
☐	Título	Autor	Similitud	Fecha de adición	↓	
☐	 LIBRO DE ESPECTROSCOPIA APLICADA - Final.docx		 11%	feb 19, 2025		

POLÍTICAS ACADÉMICAS GENERALES DEL AÑO SABÁTICO DEL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

CARTA DE RECONOCIMIENTO DEL AUTOR DE LOS DERECHOS A FAVOR DEL TECN

Aguascalientes, Ags, a 17 de Febrero de 2025

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO.
PRESENTE**

Bajo protesta de decir verdad, **Yo, Jorge Medina Valtierra**, personal docente adscrito al **Campus Aguascalientes** del Tecnológico Nacional de México, manifiesto que en cumplimiento de mis actividades relacionadas con el Año Sabático elaboré la obra titulada: **“Átomos, Moléculas y la Espectroscopia Aplicada”**.

Con base en lo anterior, y con fundamento en los artículos 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y 46 de su Reglamento, reconozco que el Tecnológico Nacional de México es titular de los derechos patrimoniales sobre la misma y le corresponden las facultades relativas a la divulgación, integridad de la obra y de colección, conservando el derecho a figurar como autor.

Asimismo, respondo por la autoría y originalidad de la citada obra; y relevo de toda responsabilidad al Tecnológico Nacional de México de cualquier demanda o reclamación que llegara a formular alguna persona física o moral que considere que con esta obra es afectado en alguno de los derechos protegidos por la Ley en cita, asumiendo todas las consecuencias legales y económicas.

ATENTAMENTE



AUTOR: Jorge Medina Valtierra