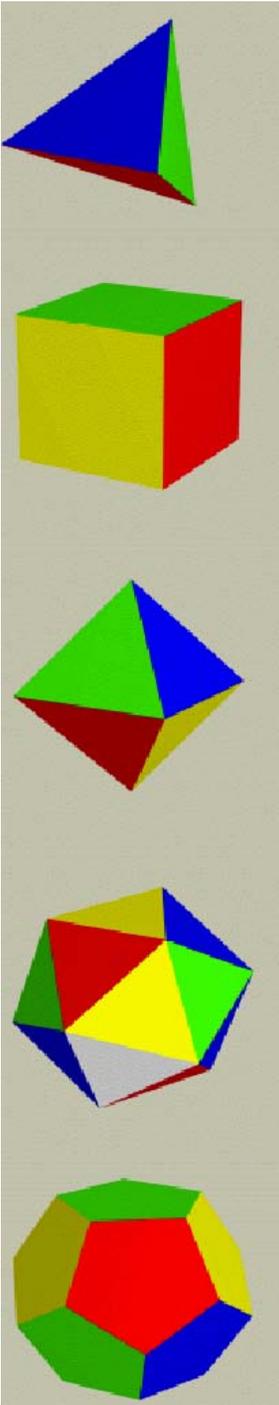


## Tema 1. Operaciones y elementos de simetría.

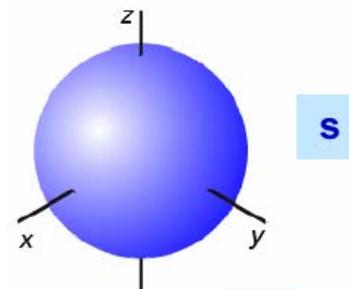
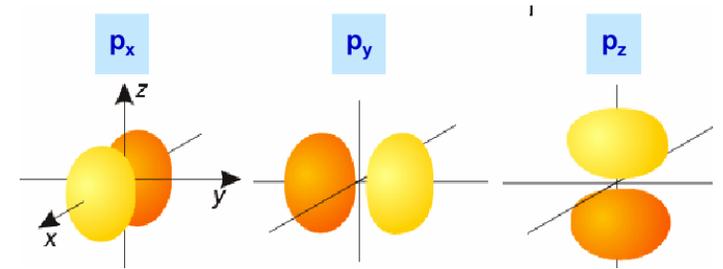
### Objetivos:

- ✓ Reconocer los elementos de simetría de una molécula
- ✓ Enunciar las operaciones de simetría generadas por cada elemento de simetría
- ✓ Combinar dos operaciones para encontrar la operación equivalente.
- ✓ Clasificar las moléculas por su simetría
- ✓ Conocer y manejar las “Tablas de caracteres”



## Que nos permitirán:

- ✓ Clasificar los orbitales atómico s
- ✓ Construir orbitales híbridos
- ✓ Clasificar los orbitales moleculares
- ✓ Predecir el desdoblamiento de los niveles electrónicos
- ✓ Clasificar los estados electrónicos de las moléculas
- ✓ Clasificar los modos normales de vibración
- ✓ Predecir las transiciones permitidas en los espectros
- ✓ Otras muchas ....



## Esquema del tema

### Elementos y Operaciones de simetría

Simetría molecular:

-  Elementos y operaciones de simetría
-  Propiedades de las operaciones de simetría
-  Clasificación en los grupos puntuales de simetría
-  Análisis de la Tabla de caracteres

## Concepto de simetría

Se dice que un objeto es **simétrico** cuando posee al menos dos orientaciones **indistinguibles**.

Al intercambiarlas no se genera un cambio con respecto a la orientación original.

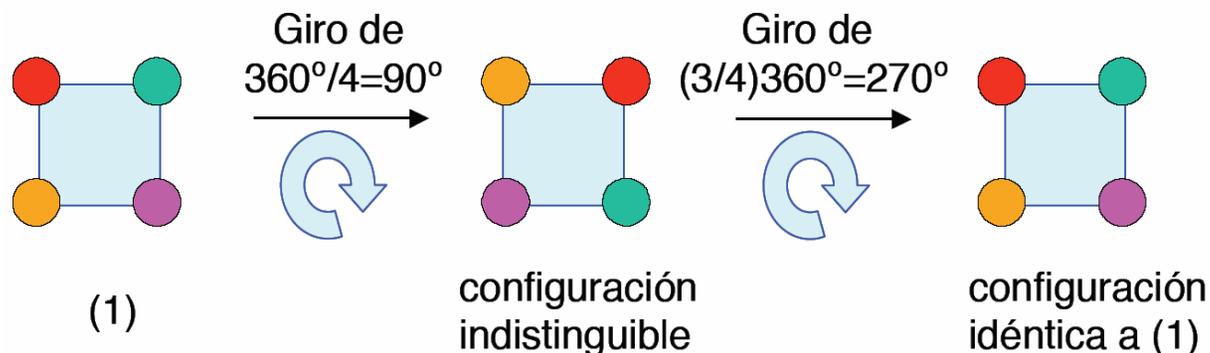
Para intercambiarlas el objeto se puede **rotar, reflejar o invertir**.

La simetría de las moléculas se define en términos de **elementos de simetría** y de **operaciones de Simetría**.

## Operaciones de simetría: Definición

Es un **movimiento** que, realizado sobre un cuerpo cualquiera, conduce a una **configuración equivalente** a la inicial.

- ✚ Por equivalente se entiende **indistinguible**, pero no necesariamente idéntica.
- ✚ Todas las operaciones de simetría de un cuerpo cualquiera puede ser expresadas en dos tipos de operaciones básicas: rotaciones y reflexiones.



## Elemento de simetría: Definición

Son las **entidades geométricas** (puntos, líneas y planos) respecto de las cuales se realizan las operaciones de simetría.

La posibilidad de realizar una operación de simetría con un objeto pone de manifiesto que ese objeto posee el correspondiente elemento de simetría.

<b>Operación</b>	<b>Elemento</b>
Identidad	El objeto mismo
Inversión	Punto: Centro de inversión
Rotación	Línea: Eje de rotación
Reflexión	Plano: Plano de reflexión
Rotación impropia	Línea: Eje de rotación impropia

La simetría de una molécula se puede describir en términos del conjunto de operaciones de simetría que posee:

- ✓ El número de operaciones puede ser muy pequeño o muy grande (infinito en el caso de moléculas lineales)
- ✓ En una molécula todos los elementos de simetría pasan por un punto en el centro de la estructura.

Por eso la simetría de las moléculas se denomina **simetría de grupo puntual**

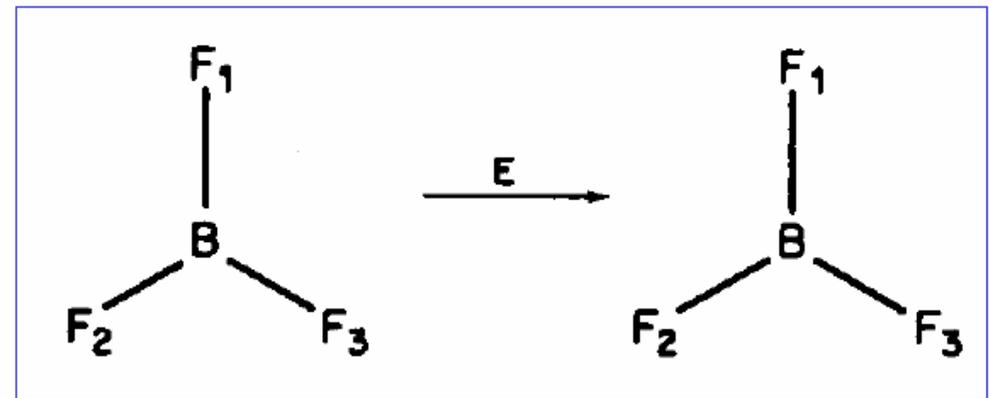
**Identidad:** Se simboliza por la letra E

Es una operación trivial equivalente a no hacer nada, deja cualquier objeto inalterado

Es necesaria por razones matemáticas a la hora de definir el concepto de grupo matemático

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{E}} (x, y, z)$$

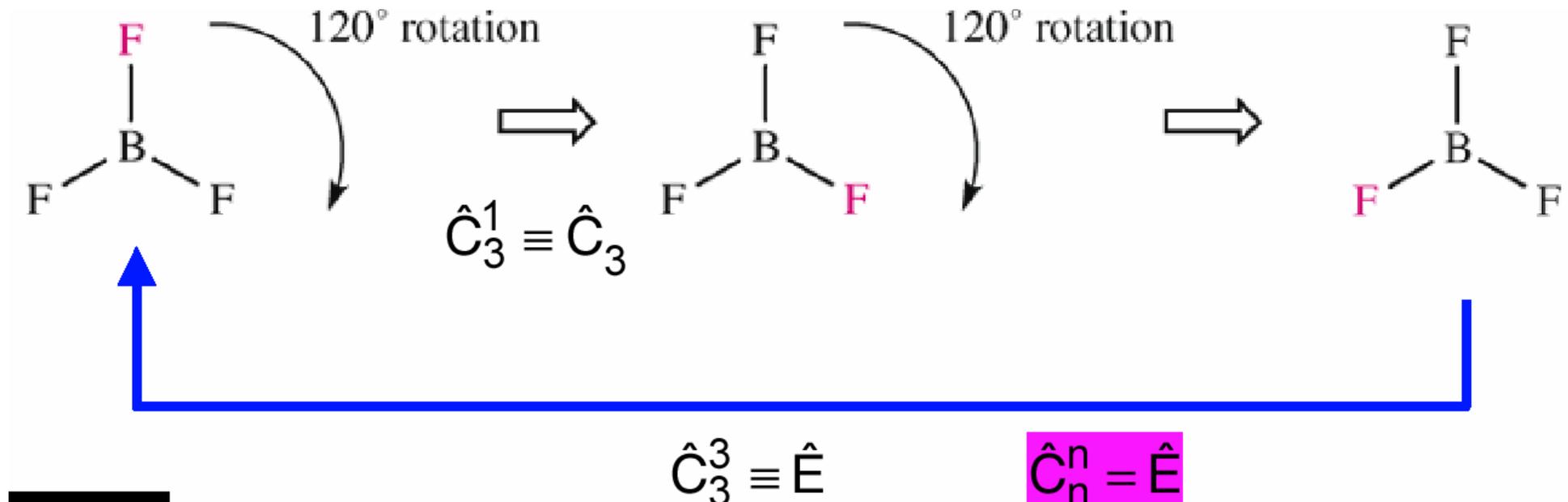
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



**Si aplicamos cualquier operación de simetría un cierto número de veces el resultado es equivalente a aplicar la operación identidad**

**Rotación:** Se simboliza por  $C_n^m$

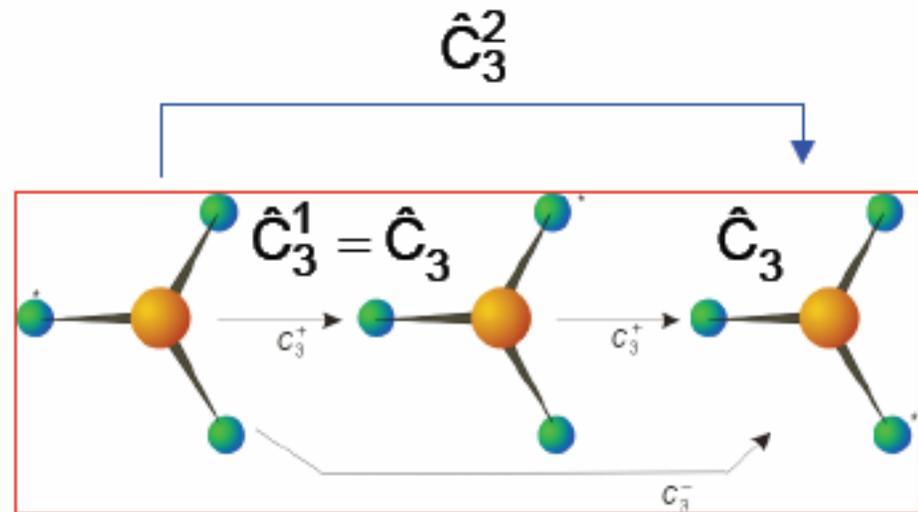
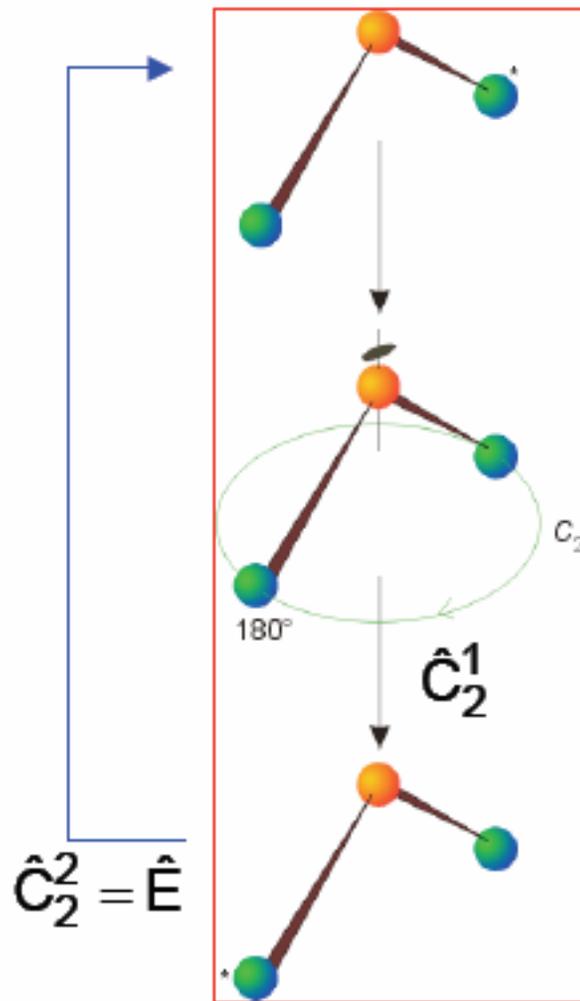
- ◆ La operación de rotación consiste en realiza un giro de  $m \cdot 360^\circ/n$  alrededor de un eje de rotación,  $C_n$ .
- ◆ El subíndice  $n$  indica el **orden de la rotación**. Si  $n=2$  se gira  $180^\circ$ , si  $n=3$  se gira  $120^\circ$ .
- ◆ En general el ángulo de giro es:  $\alpha = 360^\circ/n = 2\pi/n$ 
  - Una rotación (en el sentido de las agujas del reloj) alrededor de él relaciona dos o más posiciones equivalentes de un objeto



# Rotación

$$\hat{C}_n^m \Rightarrow \alpha = m \cdot \left(\frac{2\pi}{n}\right)$$

$$\hat{C}_n^n = \hat{E}$$

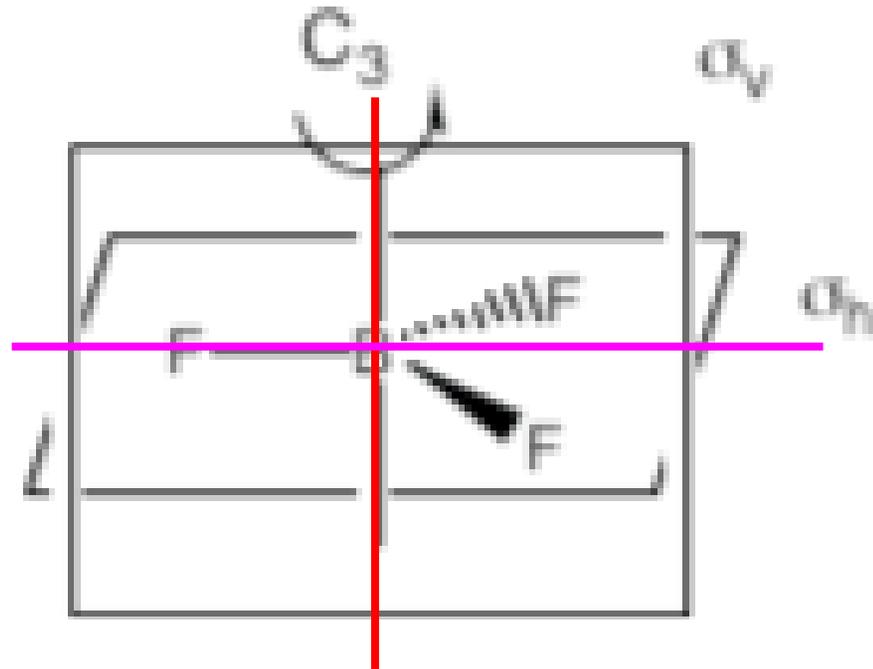


$$\begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\text{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \text{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

**Ejes de rotación:** Se le asigna el símbolo  $C_n$ .

- Cuando existen dos o más ejes de rotación, uno de ellos suele ser el de mayor orden y se dispone perpendicular al resto, recibe el nombre de **eje de rotación principal**
- Conviene alinear este eje de rotación principal de modo que coincida con el eje de coordenadas z.

Molécula de  $BF_3$ .  
Eje principal  $C_3$

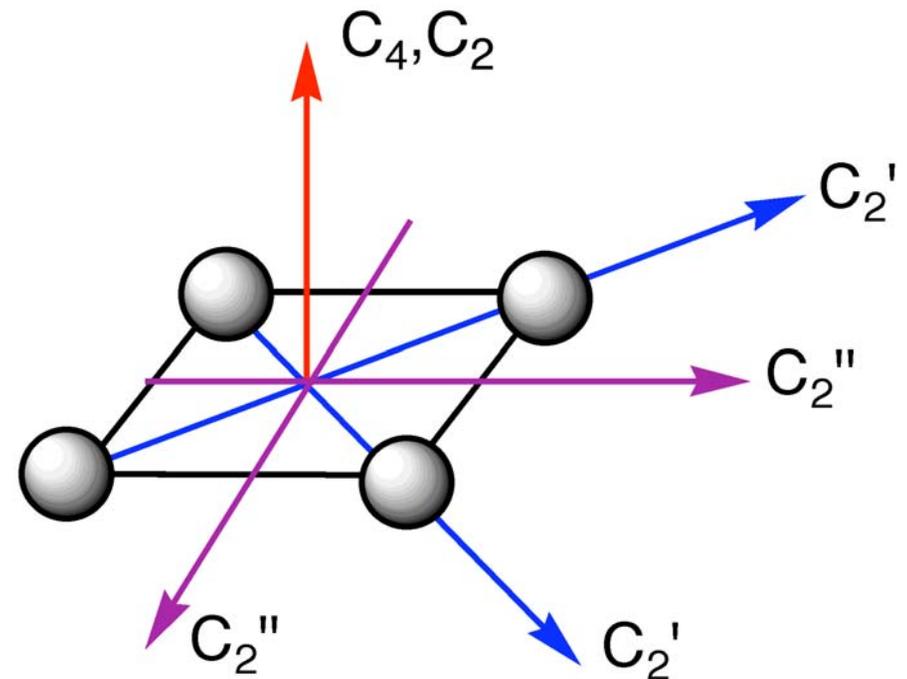


Es frecuente que coexistan **ejes de rotación del mismo orden en una molécula pero que geoméricamente no sean equivalentes**. Caso  $\text{XeF}_4$ : tiene un  $C_4$ , pero 5  $C_2$

Al eje binario colineal con el eje principal no se le añade ninguna identificación adicional.

Se suele añadir una (') para los ejes que pasan por un mayor número de átomos.

Dobles comillas para los que pasan por un número menor de átomos.



## Operaciones generadas por un $C_n$

Un eje de rotación de orden  $n(C_n)$  origina  $n-1$  operaciones de simetría genuínas designadas como  $C_n^m$ .

Cuando una operación es idéntica a otra más sencilla se prefiere escribirla del modo más sencillo (minimizando la fracción  $m/n$ ). Por ejemplo  $C_4^2 = C_2$ .

Los ejes de orden **par** implican la presencia de ejes de **menor orden**

Un eje de orden **4** implica la necesaria coexistencia de otro de orden **2**

Un eje de orden **6** implica la necesaria coexistencia de uno de orden **3** y otro de orden **2**.

$$\hat{C}_n^n = \hat{C}_1 = \hat{E}$$

## OPERACIONES Y ELEMENTOS DE SIMETRÍA

Eje	Operaciones engendradas	Operaciones genuinas
$C_2$	$\hat{C}_2, \hat{C}_2^2(=\hat{E})$	$\hat{C}_2$
$C_3$	$\hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{C}_3^3(=\hat{E})$	$\hat{C}_3, \hat{C}_3^2$
$C_4$	$\hat{C}_4, \hat{C}_4^2(=\hat{C}_2), \hat{C}_4^3, \hat{C}_4^4(=\hat{E})$	$\hat{C}_4, \hat{C}_4^3$
$C_6$	$\hat{C}_6, \hat{C}_6^2(=\hat{C}_3), \hat{C}_6^3(=\hat{C}_2), \hat{C}_6^4(=\hat{C}_3^2), \hat{C}_6^5, \hat{C}_6^6(=\hat{E})$	$\hat{C}_6, \hat{C}_6^5$

Operaciones generadas por un  $C_n$ 

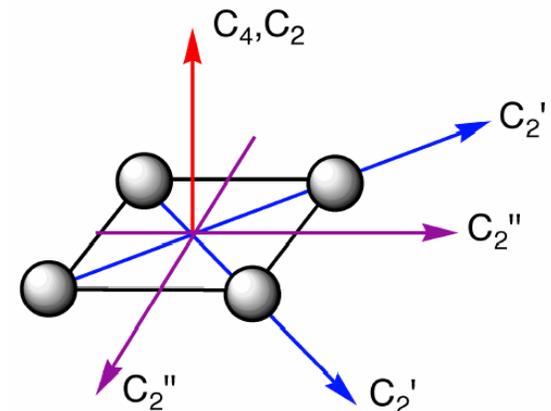
Eje de rotación	n	ángulo de giro	símbolo
<b>Binario</b>	<b>2</b>	<b>180</b>	<b><math>C_2</math></b>
<b>Ternario</b>	<b>3</b>	<b>120</b>	<b><math>C_3</math></b>
		<b>240</b>	<b><math>C_3^2</math></b>
<b>Cuaternario</b>	<b>4</b>	<b>90</b>	<b><math>C_4</math></b>
		<b>180</b>	<b><math>C_4^2 = C_2</math></b>
		<b>270</b>	<b><math>C_4^3</math></b>
<b>Orden 5</b>	<b>5</b>	<b>72</b>	<b><math>C_5</math></b>
		<b>144</b>	<b><math>C_5^2</math></b>
		<b>216</b>	<b><math>C_5^3</math></b>
		<b>288</b>	<b><math>C_5^4</math></b>
<b>Senario</b>	<b>6</b>	<b>60</b>	<b><math>C_6</math></b>
		<b>120</b>	<b><math>C_6^2 = C_3</math></b>
		<b>180</b>	<b><math>C_6^3 = C_2</math></b>
		<b>240</b>	<b><math>C_6^4</math></b>
		<b>300</b>	<b><math>C_6^5</math></b>

Las operaciones que son geoméricamente equivalentes se agrupan en clases de operaciones.

- En las tablas de caracteres aparecen agrupadas por clases.
- El coeficiente numérico indica cuántas operaciones genuinas contiene

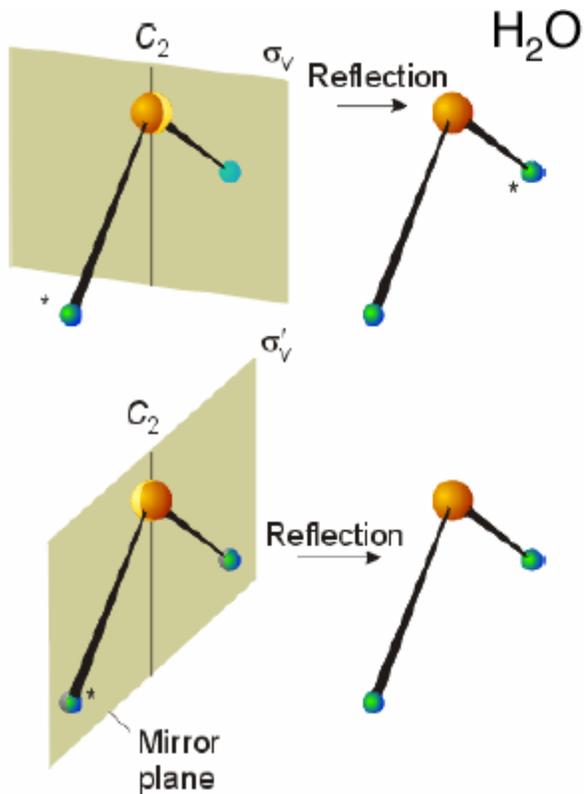
$$2\hat{C}_4, \hat{C}_2(=\hat{C}_4^2), 2\hat{C}'_2, 2\hat{C}''_2$$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	(x axis coincident with $C'_2$ )	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		$z$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y)$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

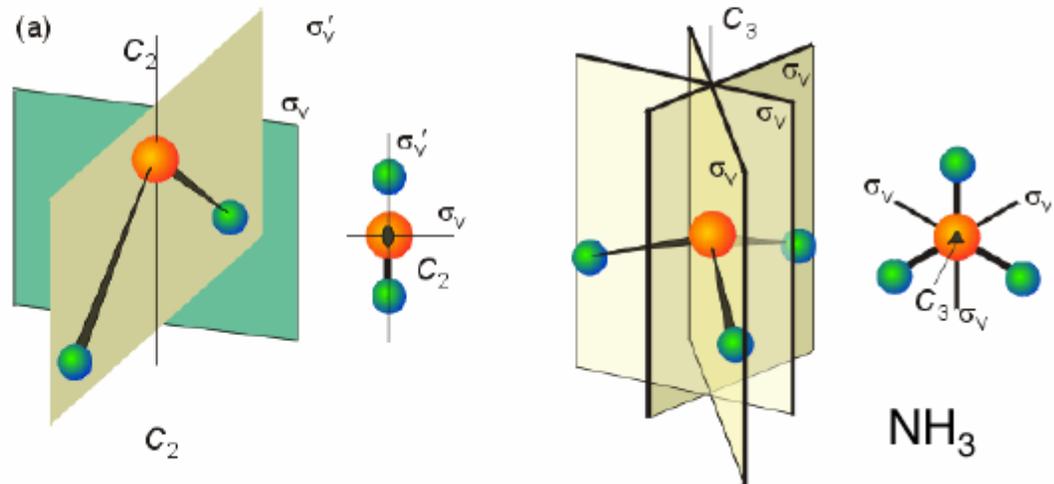


**Reflexión:** Se denota mediante el símbolo  $\sigma$

Esta operación se lleva a cabo a través de un plano (**plano de reflexión**) que produce una imagen reflejada coincidente con el objeto original



### Ejemplos de reflexión



## Tipos de planos de reflexión

En una molécula cuadrada plana podemos identificar 3 planos de reflexión geoméricamente no equivalentes:

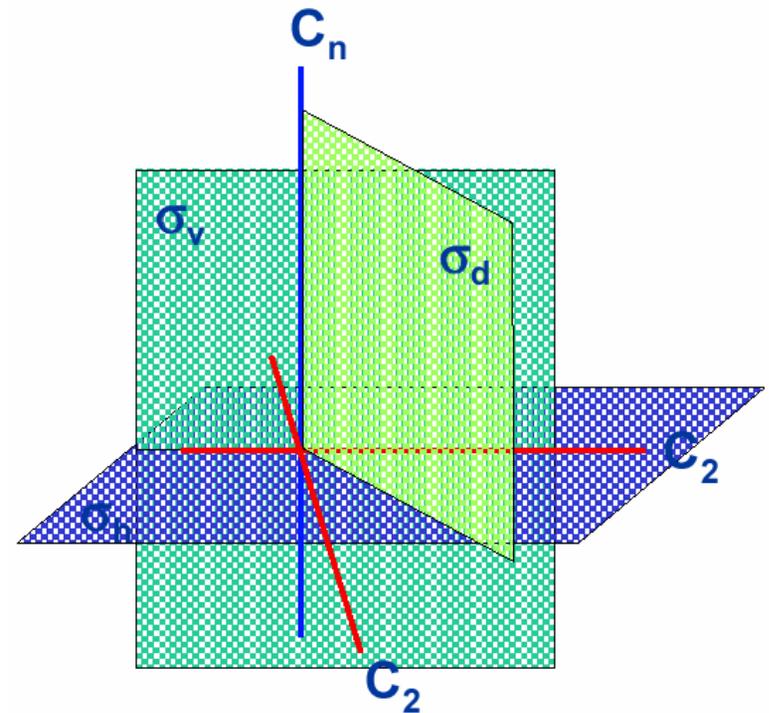
$\sigma_h$ : **Plano de simetría horizontal**

Se sitúa perpendicularmente al eje de rotación propia principal

$\sigma_v$ : **Plano de simetría vertical**

Plano que contiene al eje de rotación principal. Se reserva para los planos que atraviesan el mayor número de átomos o para los que contienen a los ejes cartesianos de referencia

$\sigma_d$ : **Plano diédrico** (tipo especial de plano vertical) Plano que biseca el ángulo diédrico determinado por el eje de rotación principal y dos ejes binarios perpendiculares adyacentes perpendiculares al eje principal



## Plano de reflexión

---

Un plano de simetría necesariamente debe cumplir al menos una de estas condiciones:

- Contener a un átomo de la molécula
- Bisecar a dos átomos que necesariamente son de la misma naturaleza.

## Operaciones generadas por un plano

---

Un plano de reflexión sólo genera una operación genuína: la reflexión.

# Inversión

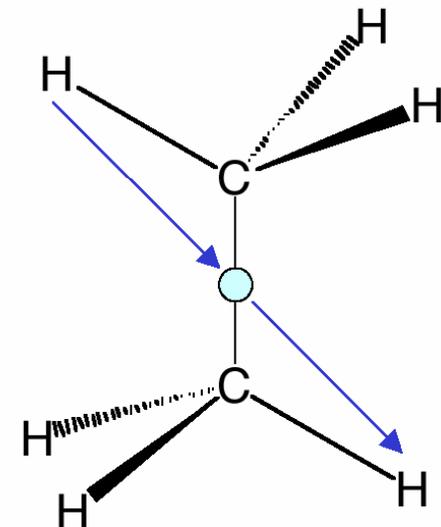
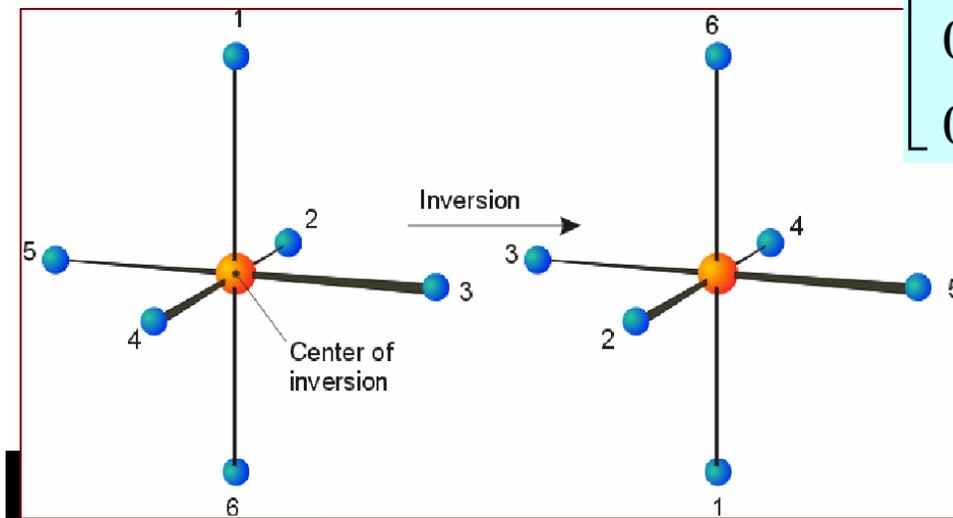
Es una operación que traslada un punto en una línea a través del origen (centro de inversión) a una distancia igual al otro lado del origen, de modo que transforma un punto con coordenadas  $(xyz)$  en otro con coordenadas  $(-x, -y, -z)$

Equivale a hacer una rotación de  $180^\circ$  seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación

$$(x, y, z) \xrightarrow{i} (-x, -y, -z) \xrightarrow{i} (x, y, z)$$

$$\hat{i}^2 = \hat{E}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



## Rotación-Reflexión

---

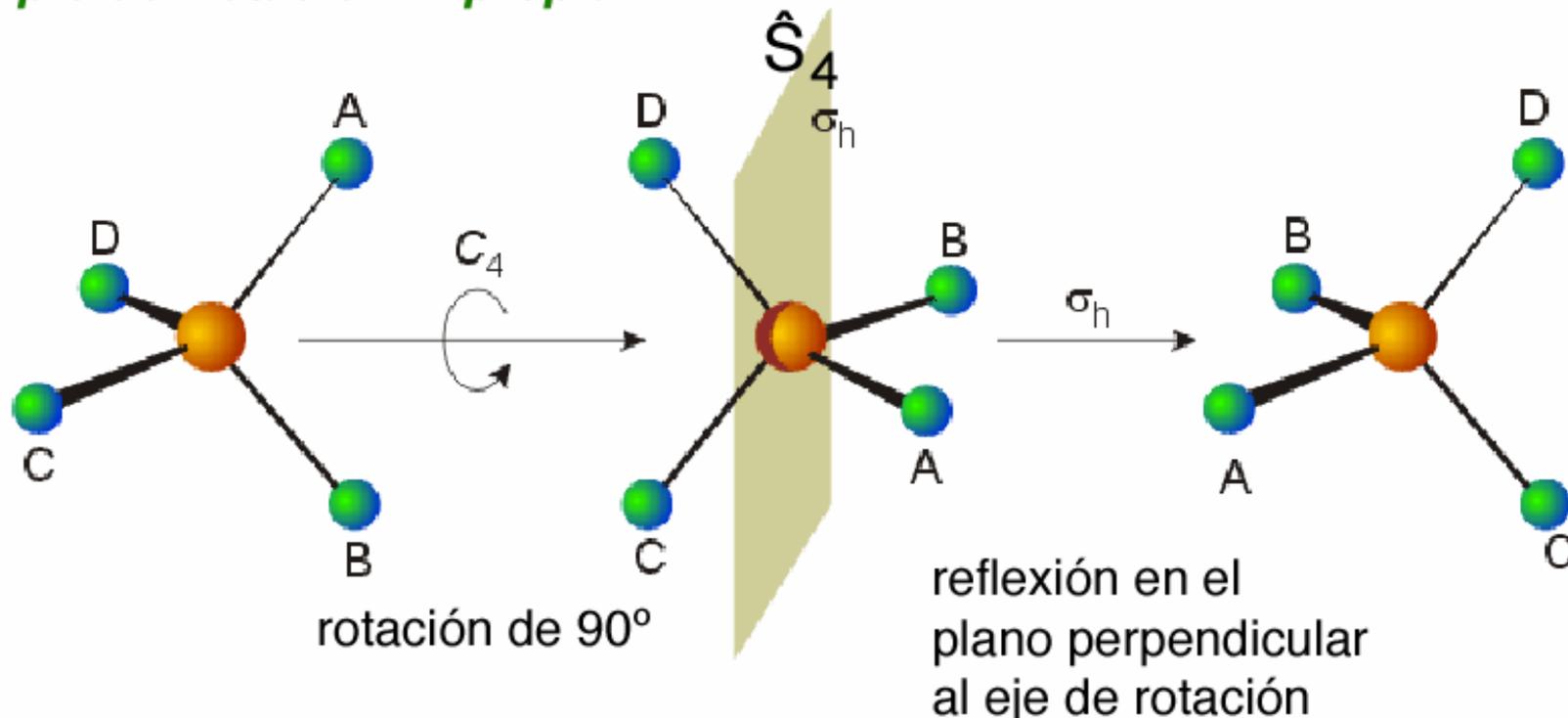
 $S_n^m$ 

- La rotación-reflexión es una operación compuesta denominada rotación impropia.
- $S_n^m$  Consiste en una rotación de  $m \cdot 360^\circ/n$  alrededor de un eje  $C_n$  seguida de  $m$  reflexiones a través del plano perpendicular a dicho eje de rotación.
- El orden con que se llevan a cabo estas dos operaciones es indiferente dado que las operaciones de rotación y de reflexión conmutan.

$$S_n^m = C_n \cdot \sigma = \sigma \cdot C_n$$

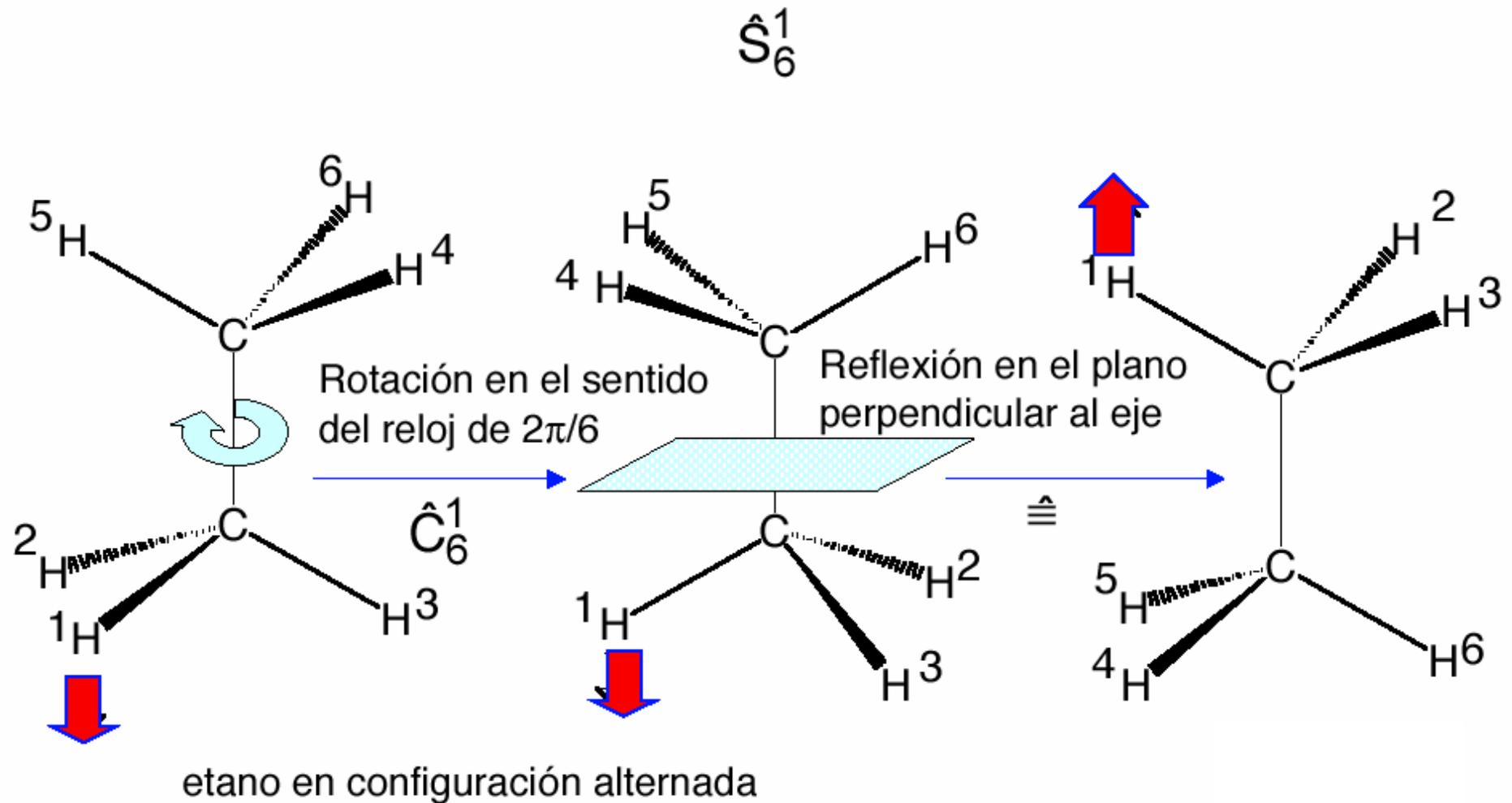
# Rotación-Reflexión

*Ejemplo de Rotación impropia:*



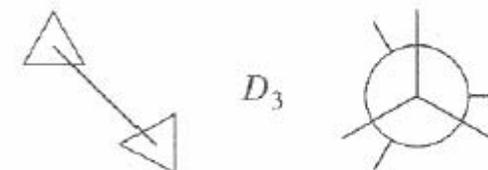
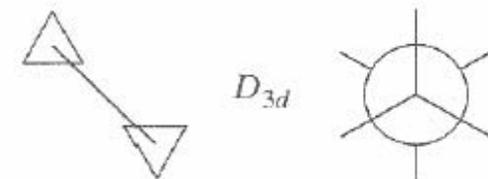
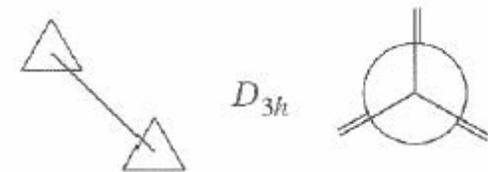
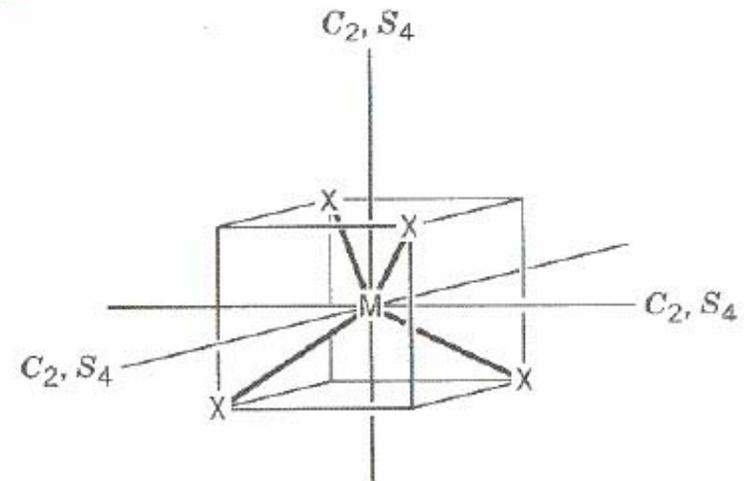
$$(S_n)_z = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

# Ejes de rotación-reflexión



# Coexistencia de $S_n$ con $C_n$ y $\sigma$

- Si existe un  $S_n$ : el eje  $C_n$  y el plano  $\sigma$  no tienen por qué ser necesariamente elementos de simetría de la molécula.
  - ◆ En una molécula tetraédrica existe un  $S_4$  pero no existe el  $C_4$  ni el plano; existe sin embargo un  $C_2$
  - ◆ Si existe un eje  $S_n$  con  $n$  par entonces existe un eje  $C_{n/2}$  colineal con él (molécula de etano alternada)
  - ◆ Si existe un eje  $S_n$  con  $n$  impar entonces existen  $C_n$  y  $\sigma_h$  (molécula de etano eclipsada)
- Sin embargo si existen  $C_n$  y  $\sigma$  (perpendicular) entonces necesariamente existe un  $S_n$ .
  - ◆ En una molécula cuadrado plana existe un  $C_4$  y un plano perpendicular; por tanto existe un  $S_4$ .



## Operaciones generadas por un eje $S_n$

- Un eje  $S_1$  engendra una operación equivalente a la reflexión en el plano perpendicular:  $S_1 = \sigma_h$
- Un eje  $S_2$  engendra una operación equivalente a la inversión:  $S_2 = i$
- Un eje  $S_n$  de orden  $n > 2$  engendra una serie de operaciones cuyas equivalencias con otras operaciones dependen de si el orden es par o impar:
  - ◆ Si  $n$  es par  $S_n^n = E$
  - ◆ Si  $n$  es impar  $S_n^n = \sigma_h$  y  $S_n^{2n} = E$
  - ◆ Si  $m$  es par  $S_n^m = C_n^m$  (si  $m < n$ ) y  $S_n^m = C_n^{m-n}$  (si  $m > n$ )
  - ◆ Si  $m$  es impar  $S_n^m = C_n^m \cdot \sigma_h$

## Notas de revisión

---

- La simetría de una molécula se puede describir mediante los **elementos de simetría** que posee.
  - ◆ Una molécula posee un elemento de simetría si la aplicación de la operación de simetría que genera el elemento deja la molécula en un estado indistinguible del inicial.
- Hay 5 diferentes elementos de simetría:
  - ◆ Identidad:  $E$
  - ◆ Rotación propia de orden  $n$ :  $C_n$
  - ◆ Plano de simetría:  $\sigma$
  - ◆ Centro de inversión:  $i$
  - ◆ Rotación impropia de orden  $n$ :  $S_n$

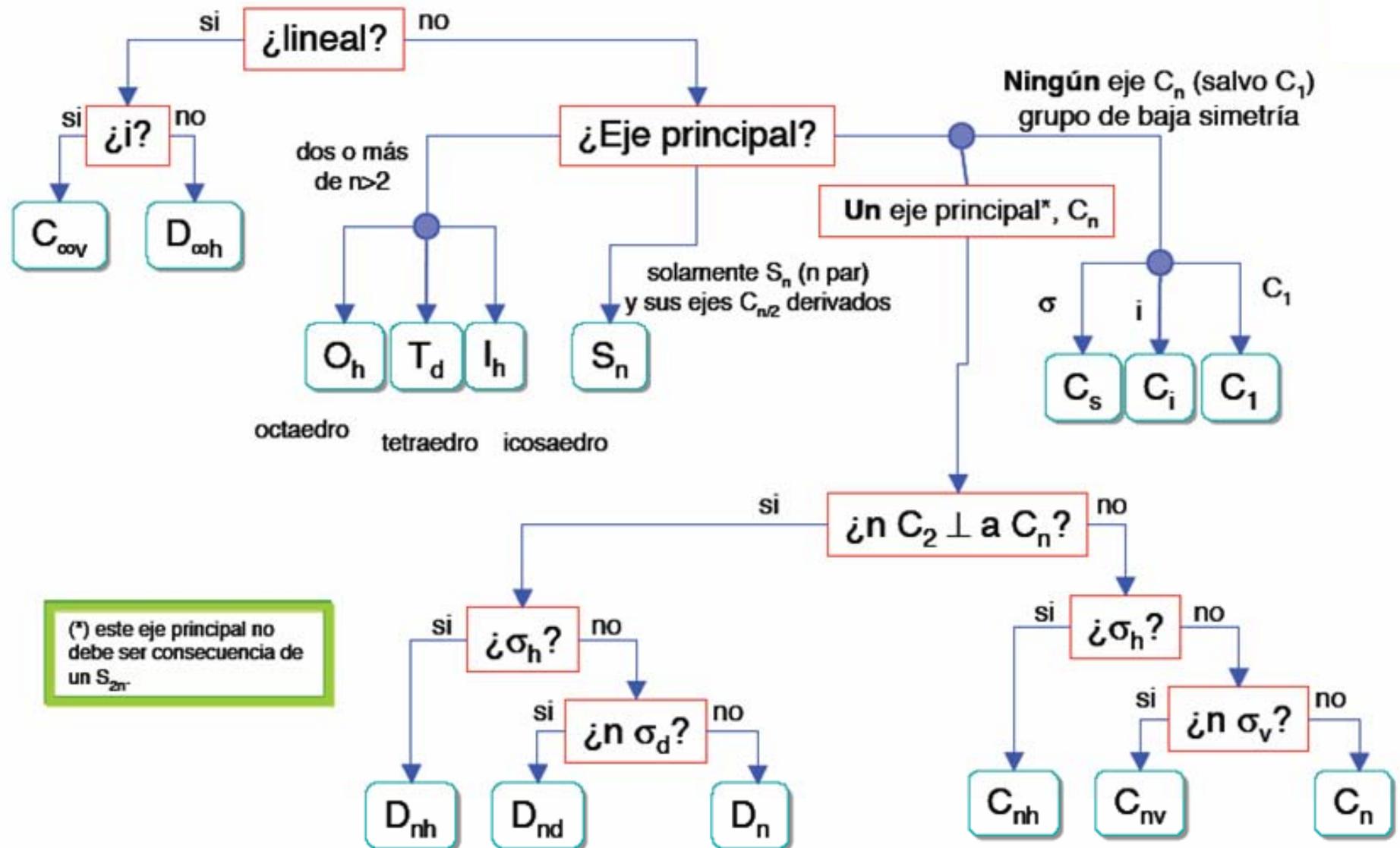
## Notas de revisión

---

- Los elementos E,  $\sigma$  e i generan una única operación pero  $C_n$  y  $S_n$  pueden generar varias operaciones. Algunas de las operaciones generadas tienen el mismo efecto que las generadas por otro elemento de simetría contabilizándose sólo las más sencillas:
  - ◆  $C_4^2 = C_2$ ; sólo se contabiliza  $C_2$

- Dos operaciones de simetría llevadas a cabo sucesivamente tienen como consecuencia otra operación de simetría diferente
- Cuando se escriben las operaciones sucesivas  $\sigma \cdot \sigma' \cdot C_4$  se aplica primero  $C_4$ , después  $\sigma'$  y finalmente  $\sigma$ . Orden de **derecha a izquierda**.

# Asignación del grupo puntual de simetría



(\*) este eje principal no debe ser consecuencia de un  $S_{2n}$

# Símbolos de los grupos puntuales

$$D_{3h}$$

- **Notación de Shoenflies**
- **Número:** indica el eje de mayor orden. Por convención define el eje z o la dirección vertical.
- **Letra mayúscula:**
  - ◆ **C:** Si sólo existe el eje principal de orden n:  $C_n$
  - ◆ **D:** Si además del eje principal de orden n, existen n ejes binarios perpendiculares.
  - ◆ **S:** si solo existen ejes impropios
  - ◆ **T, O, I:** grupos de alta simetría
- **Letra minúscula:**
  - ◆ **h** si existe un plano horizontal
  - ◆ si existen n planos verticales (que contienen al eje principal) la letra es **v** (grupos tipo C) o **d** (grupos tipo D)
  - ◆ si no existen planos verticales u horizontales se omite la letra
  - ◆ h es prioritario frente a v o d.

# Grupos puntuales

Grupo	Elementos característicos	Grupos puntuales
$C_n$	Sólo un eje de orden $n$	$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8$
$S_n$	Sólo un eje Impropio de orden $n$ . $n$ es siempre par.	$S_2(=C_2), S_4, S_6, S_8, S_{10}, S_{12}$
$C_{nh}$	Un eje de orden $n$ y un plano perpendicular	$C_{1h}(=C_s), C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h}$
$C_{nv}$	Un eje de orden $n$ , $n$ planos de reflexion $\sigma_v$ que lo contienen	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}, C_{7v}, C_{8v}$
$D_n$	Un eje de orden $n$ , $n$ ejes binarios perpendiculares	$D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8$
$D_{nh}$	Los mismos que el $D_n$ más un plano $\sigma_h$ perpendicular al eje principal	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}, D_{6h}, D_{7h}, D_{8h}$
$D_{nd}$	Los mismos que el $D_n$ más $n$ planos $\sigma_d$ bisecando a los ejes binarios.	$D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d}, D_{7d}, D_{8d}$
<b>Cúbicos</b>		$T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$
<b>Lineales</b>		$C_{\infty v}, D_{\infty h}$

## II

# Propiedades de las operaciones de simetría

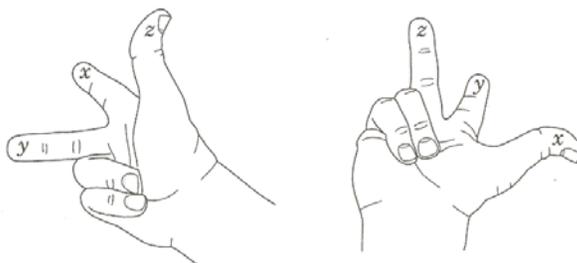
**Sistemas de coordenadas:** Es imprescindible definir un sistema de coordenadas adecuado y Coherente.

Sistema de Coordenadas Cartesiano. Regla de la mano derecha  
Convenciones útiles

- El origen de coordenadas se localiza en el centro de la molécula
- El eje z se define colineal al eje principal. Si hay varios con el mismo orden se elige el que pase por un mayor número de átomos

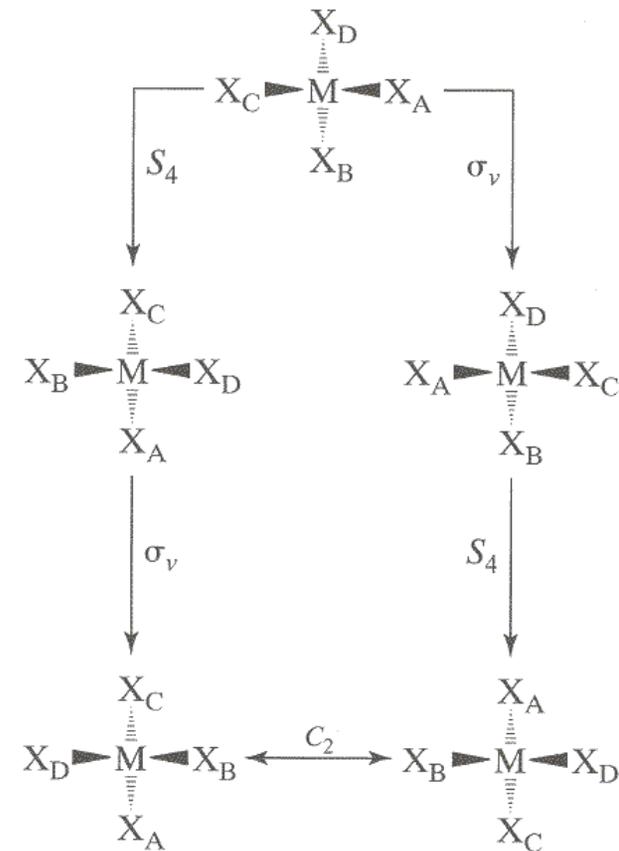
En el caso de las Td, el eje z se define colineal con los ejes  $C_2$  en vez de con los ejes  $C_3$ .

- En las moléculas planas, si el eje z se define perpendicularmente al plano, el eje x reside en el plano y atraviesa el mayor número de átomos posible.



## Combinación de dos operaciones de simetría

- ❖ La aplicación sucesiva de dos operaciones A y B da lugar a otra operación de simetría X. Esta combinación recibe el nombre de multiplicación.
- ❖ En general la multiplicación de operaciones de simetría no es conmutativa. Por tanto el orden de aplicación es importante.
- ❖ Cuando escribimos dos operaciones B·A significa: “aplica A y después B”



## Operaciones de simetría y cálculo matricial

Cada operación de simetría se puede ver como la multiplicación de la matriz correspondiente a la operación por las coordenadas de los átomos para trasladarlos a una nueva posición equivalente a la inicial

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \xleftarrow{E} \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \xrightarrow{C_n} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$(S_n)_z = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen} \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \xleftarrow{S_n^m}$$

## Tabla de multiplicación

$$\left\{ \begin{array}{l} [E] \otimes [E] = [E] \\ [C_2] \otimes [C_2] = [E] \\ [\sigma_v] \otimes [\sigma_v] = [E] \\ [\sigma_v'] \otimes [\sigma_v'] = [E] \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [E] \otimes [C_2] = [C_2] \\ [E] \otimes [\sigma_v] = [\sigma_v] \\ [E] \otimes [\sigma_v'] = [\sigma_v'] \end{array} \right.$$

tabla de multiplicación completa

	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '
E	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	E		σ <sub>v</sub>
σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub>		E	
σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub> '			E



	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '
E	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	E	σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub>
σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '	E	C <sub>2</sub>
σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub>	C <sub>2</sub>	E

no se han generado nuevas operaciones. Las cuatro operaciones constituyen un conjunto completo: un grupo en el sentido matemático

# Propiedades de un grupo matemático

---

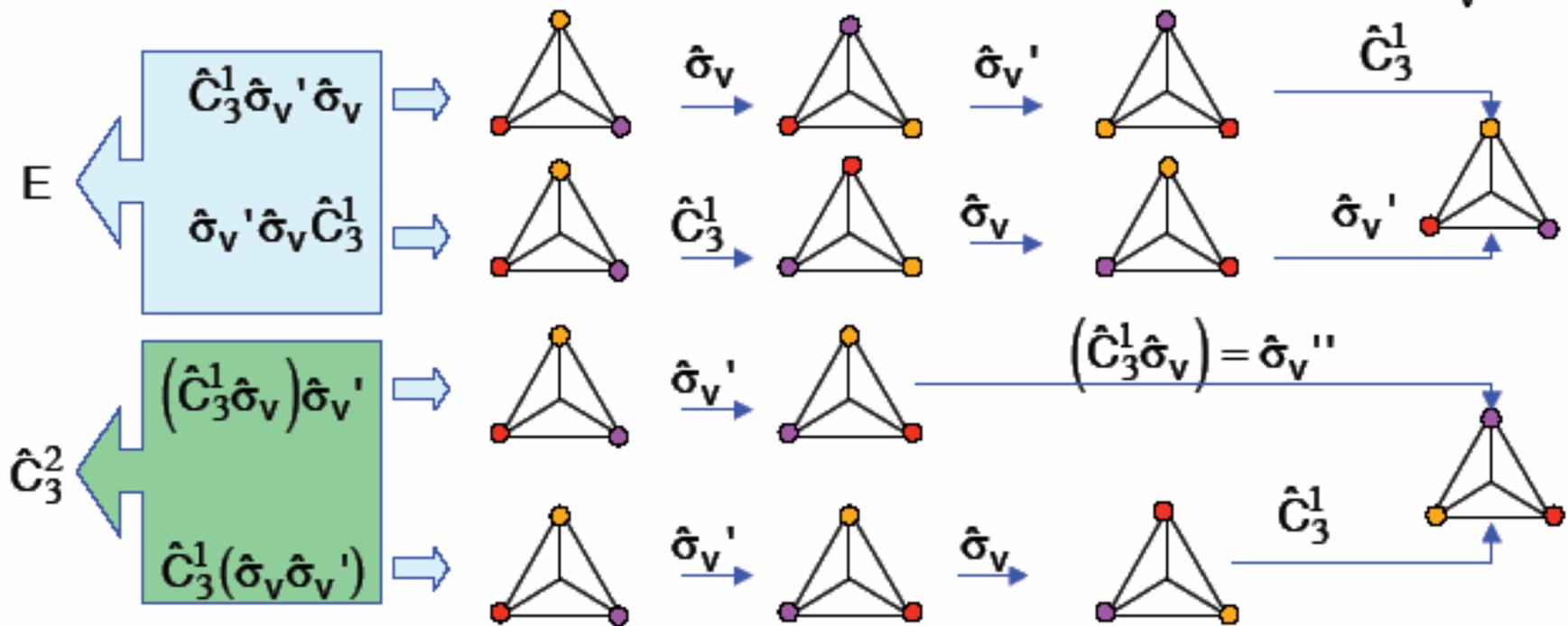
- El conjunto de operaciones de simetría de cualquier molécula define un grupo de simetría  $G$ .
- En matemáticas se define un grupo como un conjunto de elementos que cumplen los siguientes cuatro propiedades:
  - 1) **Cierre:** La combinación de dos elementos del grupo  $A$  y  $B$  debe ser necesariamente otro elemento del grupo  $A \cdot B = X$ 
    - En simetría los **elementos del grupo son las operaciones de simetría** y no los elementos de simetría y su combinación se denomina multiplicación
    - En general la combinación de operaciones de simetría no es conmutativa y por tanto el orden en que se apliquen es significativo
  - 2) **Identidad:** El grupo contiene un elemento tal que conmute con todos los demás:
    - En simetría este elemento es la identidad
  - 3) **Asociatividad:** La multiplicación de sus elementos cumple la propiedad asociativa  $(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$ . Por tanto no hacen falta los paréntesis para los productos ternarios.
  - 4) **Reciprocidad:** Cualquier elemento del grupo tiene su inverso de modo que se cumpla que  $A \cdot A^{-1} = E$

# Propiedad asociativa

- Sean A, B y C tres operaciones de simetría. Se cumple que:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$$

**Pregunta:** Para el caso del PH<sub>3</sub> antes mencionado, ¿cuál es el resultado de las siguientes operaciones?



### Grupos de simetría

Algunas definiciones que afectan a los grupos de simetría:

Se define **orden del grupo de simetría h** al número de operaciones de simetría que contiene. Hay grupos finitos e infinitos:

El orden del grupo de simetría de una molécula no lineal es finito

El orden del grupo de simetría de una molécula lineal es infinito

Si todas las operaciones del grupo son conmutativas, el grupo se define como **abeliano**.

Ejemplo de grupo abeliano el grupo de rotaciones  $C_n^m$

Grupos puntuales:

Grupo: porque tenemos un grupo (en sentido matemático) de operaciones de Simetría.

Puntual: porque todos los elementos de simetría asociados con las operaciones de simetría pasan por un mismo punto geométrico, que no se modifica por la aplicación de ninguna de las operaciones.

Podemos clasificar una molécula en un grupo puntual haciéndonos algunas preguntas muy sencillas sobre los elementos de simetría que posee.

Cada grupo puntual de simetría tiene una designación particular y viene descrito mediante un símbolo que consta de: una letra mayúscula: C, D, T, I, O, S  
un subíndice: número entero, letra minúscula (h,v,d) o combinación alfanumérica.

## Representaciones del grupo y tablas de caracteres

# Representaciones del grupo

- Para el análisis matemático es conveniente representar los efectos de las operaciones de simetría en forma numérica
- Esta representación debe reproducir con exactitud las relaciones entre las operaciones de simetría del grupo.
- Como bases de las representaciones podemos utilizar bien uno o más vectores asociados a la molécula o bien funciones matemáticas

## Representaciones irreducibles

---

- Se define **representación** de un grupo al conjunto de símbolos que satisface la tabla de multiplicación del grupo.
- A los símbolos se les denomina **caracteres** de la representación. En el caso de grupos de simetría puntual pueden ser:
  - ◆ números enteros positivos o negativos
  - ◆ valores numéricos de ciertas funciones trigonométricas
  - ◆ números imaginarios
  - ◆ matrices cuadradas

## Representaciones irreducibles

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
E	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v'$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	E	$C_2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_2$	E

- Tabla de multiplicación  $C_{2v}$
- Si sustituimos las operaciones por los caracteres siguientes se sigue cumpliendo la tabla de multiplicación:
  - ◆  $E \Rightarrow 1; C_2 \Rightarrow 1, \sigma_v \Rightarrow 1; \sigma_v' \Rightarrow 1$
- Esta es por tanto una representación genuina (aunque trivial) del grupo  $C_{2v}$

	E=1	$C_2=1$	$\sigma_v=1$	$\sigma_v'=1$
E=1	1	1	1	1
$C_2=1$	1	1	1	1
$\sigma_v=1$	1	1	1	1
$\sigma_v'=1$	1	1	1	1

# Representaciones irreducibles

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
E	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v'$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	E	$C_2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_2$	E

- Probemos con otra sustitución menos trivial:
  - ◆  $E \Rightarrow 1; C_2 \Rightarrow 1, \sigma_v \Rightarrow -1; \sigma_v' \Rightarrow -1$
- Esta también es una representación genuina del grupo  $C_{2v}$
- Otras representaciones que cumplen la tabla de multiplicación del grupo son:
  - ◆  $E \Rightarrow 1; C_2 \Rightarrow -1, \sigma_v \Rightarrow 1; \sigma_v' \Rightarrow -1$
  - ◆  $E \Rightarrow 1; C_2 \Rightarrow -1, \sigma_v \Rightarrow -1; \sigma_v' \Rightarrow 1$
- Estos cuatro conjuntos son los únicos que se adecuan a la tabla de multiplicación del grupo.

	E=1	$C_2=1$	$\sigma_v=-1$	$\sigma_v'=-1$
E=1	1	1	-1	-1
$C_2=1$	1	1	-1	-1
$\sigma_v=-1$	-1	-1	1	1
$\sigma_v'=-1$	-1	-1	1	1

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

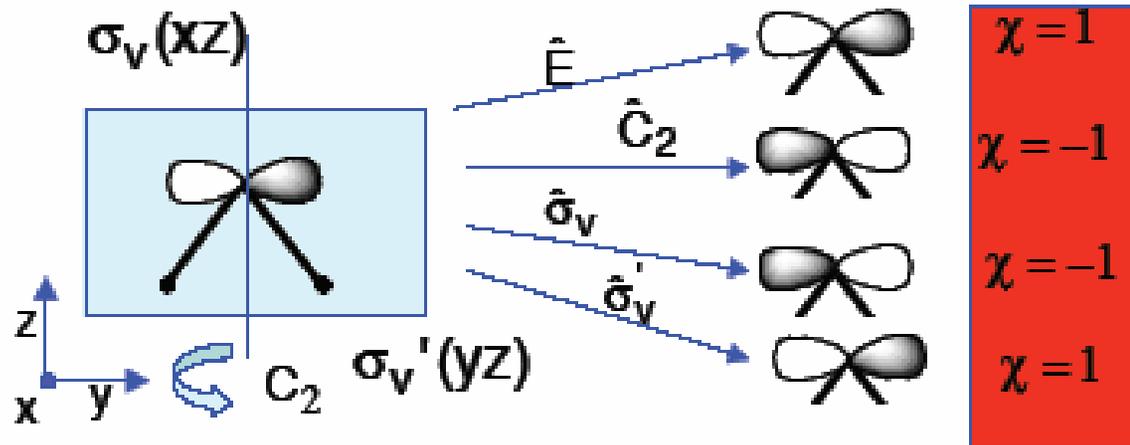
## Tabla de caracteres del grupo $C_{2v}$

- Las propiedades de transformación de los vectores de traslación ( $T_x, T_y, T_z$ ) y rotación ( $R_x, R_y, R_z$ ) son útiles a la hora de aplicar la teoría de grupos a los problemas químicos. Por eso aparecen en las tablas de caracteres como funciones base de las representaciones irreducibles

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	
$A_1$	1	1	1	1	$x$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$

# Representaciones del grupo

Obtener una representación del grupo  $C_{2v}$  utilizando como base el orbital  $2p_y$  del átomo central de una molécula del  $H_2O$ .



Esta representación recibe el símbolo  $B_2$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

# Tabla de caracteres

- Se define el **carácter** de una propiedad  $\chi_n(R)$  al comportamiento de dicha propiedad cuando se le aplica una operación de simetría R
  - Si  $\chi_n=1$  la propiedad no cambia, si  $\chi_n=-1$  se invierte (cambia el signo), etc.
- Se denomina **representación**  $G_n$  al conjunto de caracteres de una propiedad frente a todas las clases de operaciones de simetría de un grupo
- Aunque el número de representaciones posibles en un grupo es infinito, todas ellas se pueden expresar como una combinación de un conjunto de **representaciones Irreducibles**  $G_i$  que son las que se recogen en la tabla de caracteres
- Estas tablas de caracteres, que describen a cada grupo puntual, tiene forma **cuadrada** (el número de IREPs es igual al número de clases).
- Una tabla de caracteres contiene, de una forma altamente simbólica, información sobre cómo algo que nos interese (un orbital, un enlace,...) se ve afectado por las operaciones de simetría de un grupo puntual determinado.

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	Funciones lineales, rotaciones	Funciones cuadráticas
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

# Símbolos de Mulliken

- Las representaciones monodimensionales (no degeneradas) se denotan por A o B, las bidimensionales (doblemente degeneradas) por E y las tridimensionales (triplemente degeneradas) por T.
  - ◆ A, B:  $\chi(E)=1$       E:  $\chi(E)=2$ ;      T:  $\chi(E)=3$
  - ◆ Las representaciones cuyas funciones base son simétricas respecto de la rotación en torno al eje  $C_n$  principal se denotan como A siendo los caracteres para las operaciones  $C_n^m$  igual a 1 (indica que no cambia el signo);  $\chi(C_n^m)=1$
  - ◆ Las representaciones antisimétricas respecto de la rotación se representan por B y  $\chi(C_n^m)=-1$  (indicando que cambian de signo)
  - ◆ En los grupos lineales se utiliza otra nomenclatura donde aparecen las letras:
    - $\Sigma$  (monodimensionales);  $\Pi$  (bidimensionales);  $\Delta$  (monodimensionales)
- Los subíndices 1 y 2 en los símbolos A y B denotan un comportamiento simétrico (1) o antisimétrico (2) de las funciones base respecto:
  - ◆ a la rotación sobre los ejes  $C_2'$  (perpendiculares al eje principal) o si tal eje no existiera, a
  - ◆ la reflexión en los planos verticales  $\sigma_v$  o  $\sigma_d$

## Propiedades de las representaciones irreducibles

---

- El número total de operaciones de simetría en un grupo se llama **orden (h)**.
  - ◆ Para determinar el orden de un grupo basta simplemente sumar el número total de operaciones indicadas en la parte superior de la tabla de caracteres.
- Las operaciones de simetría se ordenan en **clases de simetría**.
  - ◆ Todas las operaciones de una clase tienen idénticos caracteres para sus matrices de transformación y vienen agrupados en la misma columna de la tabla de caracteres.
- El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de simetría.
  - ◆ Esto significa que **la tabla de caracteres es cuadrada**.

## Propiedades de las representaciones irreducibles

- La suma de los cuadrados de las **dimensiones** (caracteres debajo de  $E$ ) de las representaciones irreducibles es igual al orden del grupo ( $h$ ).
- Para cualquier representación irreducible, la suma de los cuadrados de los caracteres para todas las operaciones del grupo es igual al orden del grupo ( $h$ ).
- Las representaciones irreducibles son **ortogonales**.
  - ◆ La suma de los productos de los caracteres para cada operación de cualquier par de representaciones irreducibles es cero.
- **Una representación totalmente simétrica** aparece en todos los grupos.
  - ◆ Se caracteriza por tener todos los caracteres igual a 1.

$$h = \sum d_i^2 = \sum [\chi_i(E)]^2$$

$$h = \sum_R [\chi_i(R)]^2 = \sum_{R_c} [\chi_i(R_c)]^2 \cdot n_c$$

$$\sum_{\substack{R_c \\ i \neq j}} \chi_i(R_c) \chi_j(R_c) \cdot n_c = 0$$

# Propiedades de la tabla de caracteres $C_{3v}$

Propiedad	$C_{3v}$																
1 Orden	6 (6 operaciones de simetría)																
2 Clases	3 clases: E 2 $C_3$ 3 $\sigma_v$																
3 Número de representaciones irreducibles	3 ( $A_1, A_2, E$ )																
4 Suma de los cuadrados (caracteres bajo E)	$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$																
5 Suma de los cuadrados	$h = \sum_i \chi_i^2 = \sum_i [\chi_i(E)]^2$																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>E</th> <th>2 <math>C_3</math></th> <th>3 <math>\sigma_v</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>A_1</math>:</td> <td><math>1^2 +</math></td> <td><math>2(1^2) +</math></td> <td><math>3(1^2) = 6</math></td> </tr> <tr> <td><math>A_2</math>:</td> <td><math>1^2 +</math></td> <td><math>2(1^2) +</math></td> <td><math>3(-1^2) = 6</math></td> </tr> <tr> <td>E:</td> <td><math>2^2 +</math></td> <td><math>2(-1^2) +</math></td> <td><math>3(0^2) = 6</math></td> </tr> </tbody> </table>		E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$	$A_1$ :	$1^2 +$	$2(1^2) +$	$3(1^2) = 6$	$A_2$ :	$1^2 +$	$2(1^2) +$	$3(-1^2) = 6$	E:	$2^2 +$	$2(-1^2) +$	$3(0^2) = 6$
	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$														
$A_1$ :	$1^2 +$	$2(1^2) +$	$3(1^2) = 6$														
$A_2$ :	$1^2 +$	$2(1^2) +$	$3(-1^2) = 6$														
E:	$2^2 +$	$2(-1^2) +$	$3(0^2) = 6$														
	$h = \sum_R [\chi_i(R)]^2 = \sum_{R_c} [\chi_i(R_c)]^2 \cdot n_c$																
6 Representaciones ortogonales	<p>La suma de los productos de dos representaciones cualquiera es igual a 0:</p> <p><math>A_2 \times E</math>: <math>(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0</math></p>																
7 Representación totalmente simétrica	$A_1$ con todos los caracteres igual a 1																

$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

# Representaciones reducibles

- A menudo las propiedades moleculares que nos interesan no las podemos expresar directamente en IREPs sino que obtenemos una representación cuyos caracteres no está presentes en la Tabla de Caracteres: Representación reducible  $\Gamma_v$  (REP)
- El número de veces  $n_i$  que aparece una representación irreducible  $\Gamma_i$  (IREP) aparece en la representación reducible  $\Gamma_v$  (REP) se calcula con la fórmula:
  - ◆  $h$  es el orden del grupo = suma de las operaciones de simetría del grupo
  - ◆  $n_C$  es el número de operaciones de simetría equivalentes del tipo R. El coeficiente que afecta a esa clase.
  - ◆  $\chi_v(R)$  es el carácter de la representación reducible frente a la operación R
  - ◆  $\chi_i(R)$  es el carácter de la representación irreducible tal y como aparece en la tabla de caracteres

$$n_i = \left( \frac{1}{h} \right) \sum n_C \chi_v(R) \chi_i(R)$$