

A Daniel, Alvaro e Inés



INDICE

Pág.

TEMA 10. Simetría y teoría de grupos

1. Elementos y operaciones de simetría	19
1.1. Identidad	25
1.2. Ejes de rotación propia y rotaciones propias	25
1.3. Planos de simetría y reflexiones	26
1.4. Centro de simetría e inversión	27
1.5. Ejes de rotación impropios y rotaciones impropias. Rotación-reflexión y rotación-inversión	28
1.6. Ejes helicoidales y rotaciones helicoidales o en espiral	30
1.7. Planos con deslizamiento y reflexiones con desliza- miento	31
1.8. Elementos de simetría de orden infinito	32
1.9. Relaciones entre elementos de simetría	32
1.10. Limitaciones en la simetría de los cristales	33
1.11. Criterios de asignación del sistema de coordenadas, ejes y planos en una molécula	34
2. Producto de operaciones de simetría	35
3. Nociones de teoría de grupos	40

3.1. Definición de grupo.....	40
3.2. Tablas de multiplicación. Homomorfismos e isomorfismos	42
3.3. Subgrupos, generadores y clases	45

TEMA 11. Grupos de simetría

1. Grupos de simetría puntual	67
1.1. Grupos de baja simetría.....	68
1.2. Grupos de simetría intermedia.....	70
1.3. Grupos de alta simetría	74
2. Grupos de simetría espacial	81
3. Proyecciones estereográficas	85
4. Determinación del grupo de simetría puntual de un sistema	88
5. Simetría y propiedades fisicoquímicas	90
5.1. Momento de dipolo eléctrico permanente	90
5.2. Actividad óptica.....	91
5.3. Equivalencia química e isómeros	94

TEMA 12. Representaciones de grupos

1. Representación de un grupo.....	121
2. Representación matricial de los operadores de simetría.....	123
2.1. Base de una representación	125
2.2. Representaciones monodimensionales.....	126
2.3. Representaciones n -dimensionales ($n > 1$).....	128
2.4. Operadores unitarios.....	143
3. Representaciones equivalentes y no equivalentes	145
4. Representaciones reducibles e irreducibles.....	150

TEMA 13. Propiedades de las representaciones irreducibles

1. Teorema de la ortogonalidad total y otros teoremas.....	179
--	-----

2.	Propiedades de las RI de un grupo derivadas del teorema de la ortogonalidad total	183
2.1.	Primera propiedad	183
2.2.	Segunda propiedad	184
2.3.	Tercera propiedad	185
2.4.	Cuarta propiedad	185
2.5.	Quinta propiedad	186
2.6.	Representación regular	189
2.7.	El teorema célebre	190
3.	Tabla de caracteres de un grupo	191
3.1.	Contenido	192
3.2.	Construcción	200
3.3.	Grupos continuos	203
4.	Un organigrama	205

TEMA 14. Representaciones y mecánica cuántica

1.	Propiedades de simetría del operador hamiltoniano	235
2.	Operadores de proyección	247
3.	Producto directo de representaciones de un grupo	252
3.1.	Integrales nulas	256
3.2.	Reglas de selección espectroscópicas	260
4.	Introducción a las aplicaciones de la teoría de grupos. Un organigrama	267

TEMA 15. Simetría, teorías del enlace químico y espectroscopía electrónica

1.	Orbitales de simetría	293
2.	Orbitales híbridos	308
3.	Orbitales moleculares para moléculas AB_n	317
4.	Compuestos de metales en «sandwich»	331
5.	Simetría del campo ligando	336

5.1. Desdoblamiento de términos en un entorno químico .	337
6. Alteraciones de la simetría. Tablas de correlación.....	350
7. Simetría y espectroscopía electrónica.....	354

TEMA 16. Reglas de simetría en las reacciones químicas

1. Reacciones bimoleculares sencillas.....	391
2. Consideraciones energéticas y de simetría molecular.....	393
3. Reacciones concertadas y electrocíclicas.....	398
Reglas de Woodward-Hoffman Cicloadiciones y cicloversiones Procesos suprafaciales y antarafaciales	
4. Aproximación de los orbitales frontera.....	418
5. Reacciones de adición oxidante.....	419
6. Caminos indirectos para reacciones prohibidas por simetría.	421

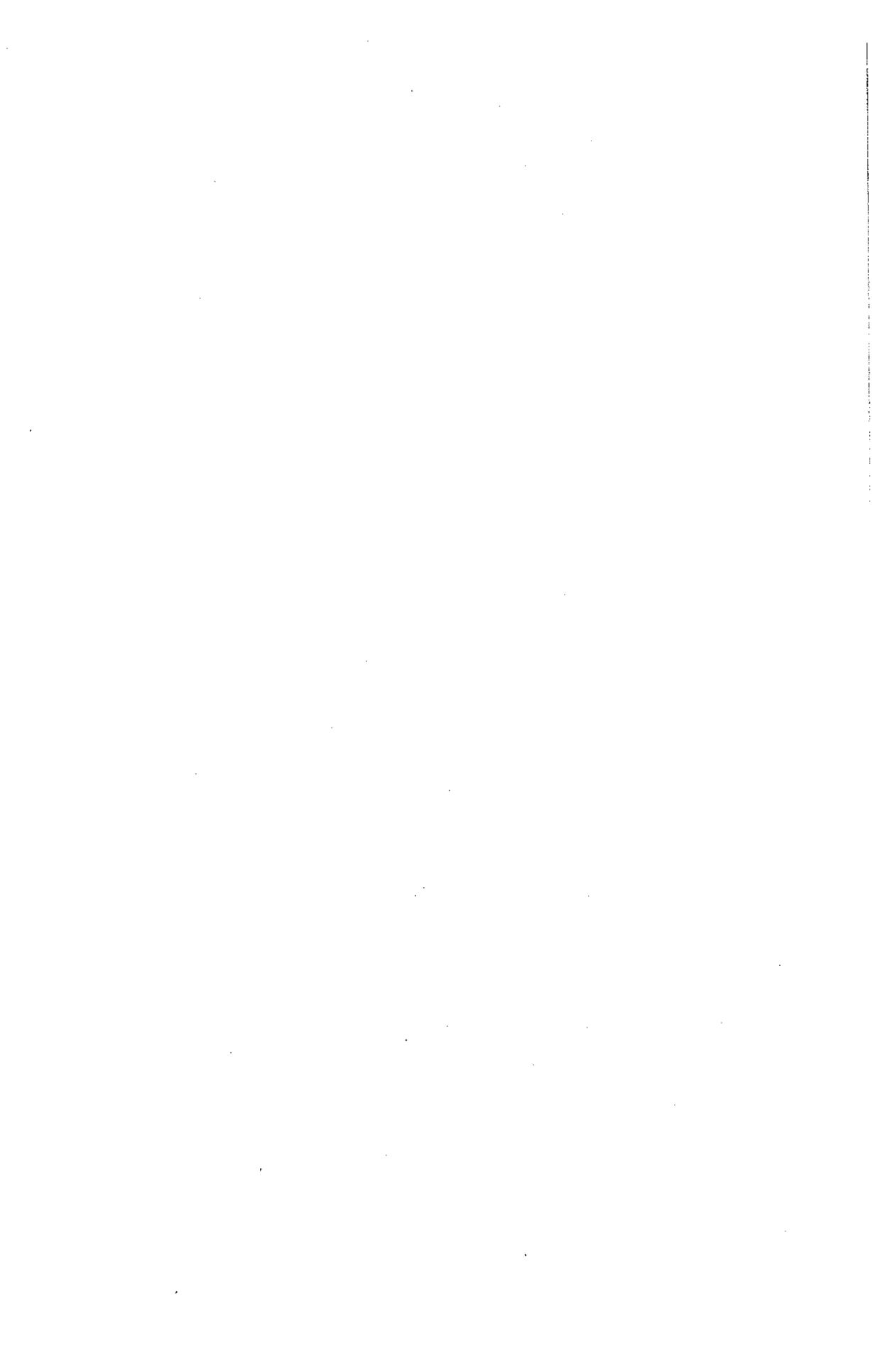
TEMA 17. Vibraciones moleculares

1. Tratamiento mecano-clásico de las vibraciones moleculares de pequeña amplitud.....	447
2. Cálculo de constantes de fuerza. Método de las matrices \mathbf{GF} de Wilson.....	458
3. Tratamiento mecano-cuántico de las vibraciones moleculares.	462
4. Propiedades de simetría de los modos normales de vibración y funciones propias del operador hamiltoniano vibracional.	469

TEMA 18. Simetría y espectroscopía vibracional

1. Coordenadas de simetría. Factorización del determinante secular.....	515
2. Principio de Newmann. Polarizabilidad.....	525
3. Reglas de selección en espectroscopía infrarroja.....	530

4. Reglas de selección en espectroscopía Raman.....	533
5. Resonancia de Fermi.....	535
6. Procedimiento para determinar la estructura de una molécula a partir de sus espectros de vibración	537
Apéndice. Matrices y tensores.....	563



Introducción

La teoría de grupos ha demostrado ser una herramienta muy útil en el estudio de sistemas físicos o químicos que tienen total o parcialmente algún tipo de simetría: partículas elementales, átomos, moléculas, cristales, etc. La simplificación que introduce en los tratamientos matemáticos de estos sistemas, la predicción de algunas características de las soluciones, la justificación de propiedades de los mismos, así como la sistematización en la notación de sus estados energéticos han hecho que se hayan aplicado sus procedimientos en muchos campos de la Física y la Química.

Resultaría imposible desarrollar en un solo texto la teoría de grupos y todas sus aplicaciones. El propósito al confeccionar este Volumen 2 ha sido que el alumno conozca los fundamentos de esta teoría matemática, los conceptos básicos y formalismo empleados, así como introducirle en algunas de las aplicaciones más relevantes para el químico. Se ha puesto especial interés en comentar y aclarar algunos aspectos que, aunque rara vez se tratan en los textos, la experiencia docente a lo largo de los años demuestra que plantean dificultades a los alumnos. Lo cual es particularmente importante en una metodología de enseñanza a distancia.

Al abordar los temas del Volumen 2 se supone que se tienen conocimientos previos de álgebra lineal, álgebra de operadores, cálculo matricial, espacios vectoriales y espacios funcionales. Ya ha tenido ocasión de aplicar estos conocimientos en los temas precedentes del Volumen 1. A modo de recordatorio en el Apéndice de este Volumen 2 se resumen definiciones y propiedades matemáticas que se manejan a lo largo de los temas. No

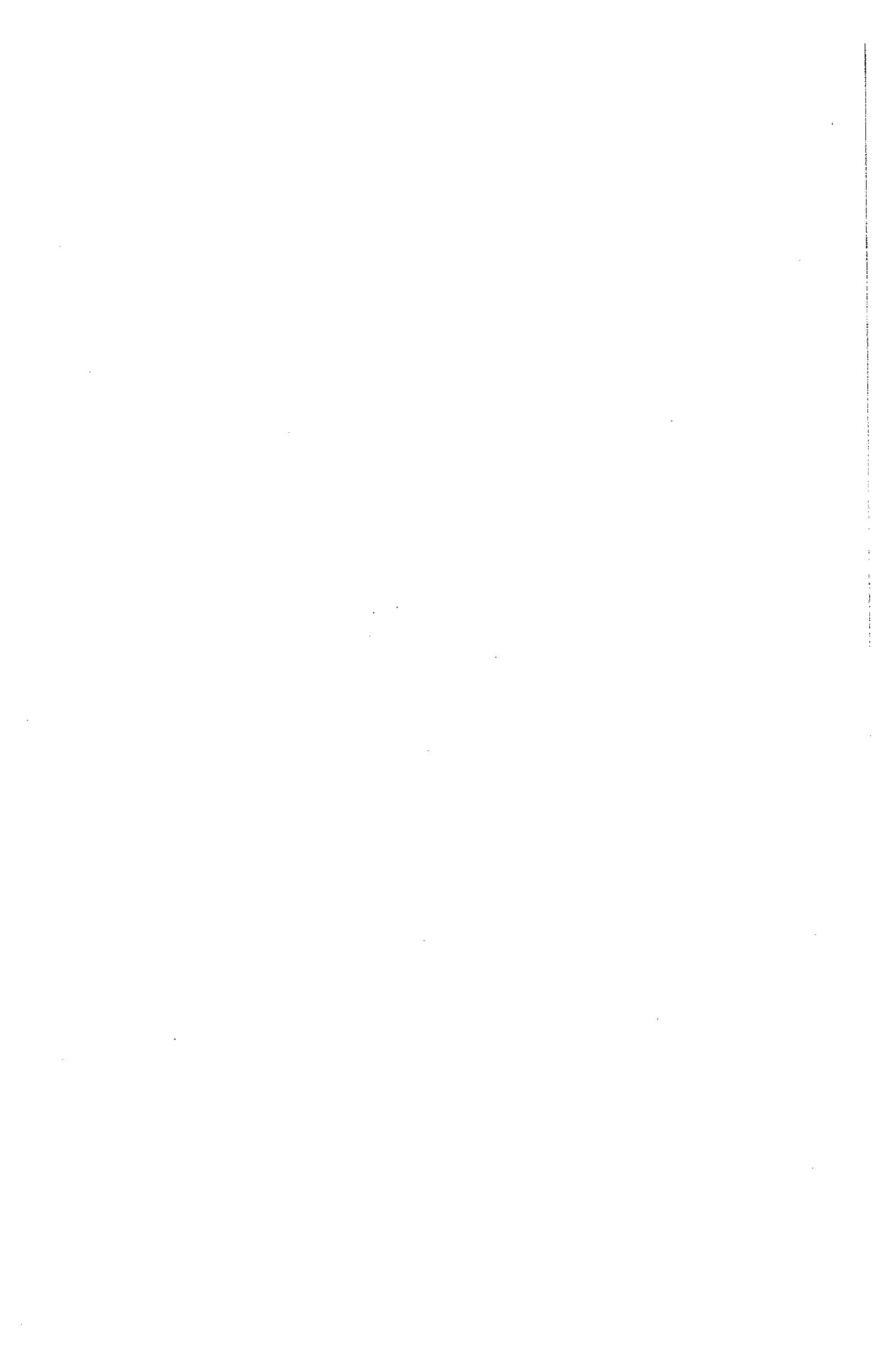
obstante, conviene advertir que no se ha puesto énfasis en las demostraciones matemáticas de la teoría de grupos, sino más bien en sus aplicaciones, y que normalmente el alumno suele tener mayores dificultades de tipo conceptual que de manipulación o cálculo matemático. En la realización de ejercicios puede comprobar que los procedimientos matemáticos empleados son realmente «sencillos». Por ello, los Temas 12 y 13 en los que se introducen los conceptos de la teoría de la representación, deben merecer una atención especial. Si no se entienden bien estos conceptos resultará imposible abordar los temas siguientes.

Es fundamental en la enseñanza universitaria que el alumno se habitúe a manejar y contrastar textos con planteamientos, criterios o estructuras diferentes, y que le permitan ampliar conocimientos en función de su interés. Con este objetivo, al final de cada tema se indican distintos textos de apoyo. Asimismo, se sugieren algunas lecturas recomendadas que pueden darle una visión complementaria del tema.

Al escribir este Volumen 2 se ha pretendido facilitar el estudio de las aplicaciones de la teoría de grupos a la química. No obstante, cualquier observación o comentario sobre posibles errores o dificultades encontrados en su lectura será bien recibida por el autor, y desde aquí expresa su agradecimiento.

Tema 10

SIMETRIA Y TEORIA DE GRUPOS



ESQUEMA/RESUMEN

ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRÍA

- Identidad
- Ejes de rotación propia y rotaciones propias
- Planos de simetría y reflexiones
- Centro de simetría e inversión
- Ejes de rotación impropios y rotaciones impropias. Rotación-reflexión y rotación-inversión
- Ejes helicoidales y rotaciones helicoidales o en espiral
- Planos con deslizamiento y reflexiones con deslizamiento
- Elementos de simetría de orden infinito
- Relaciones entre elementos de simetría
- Limitaciones en la simetría de los cristales
- Criterios de asignación del sistema de coordenadas, ejes y planos en una molécula

PRODUCTO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA

- Definición
- Propiedades

NOCIONES DE TEORÍA DE GRUPOS

- Definición de grupo
- Tablas de multiplicación. Homomorfismos e isomorfismos
- Subgrupos, generadores y clases



OBJETIVOS

La simetría de un sistema se puede identificar haciendo uso de los elementos y operaciones de simetría. En este tema se introducen ambos conceptos y se describen los distintos tipos de elementos y operaciones, así como sus relaciones. Finalmente, se dan unas breves nociones de la teoría de grupos, necesarias para la aplicación de esta teoría matemática a los grupos constituidos por operaciones de simetría.

Los objetivos que se persiguen con este tema son:

1. Distinguir claramente los conceptos de elemento y operación de simetría.
2. Familiarizarse con las transformaciones en el espacio ejercitando la percepción tridimensional del efecto de las distintas operaciones de simetría y sus combinaciones o productos.
3. Asimilar los conceptos básicos de la teoría de grupos: grupo, subgrupo, generador, clase, homomorfismo e isomorfismo.



1. ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRIA

La simetría está presente en muchos objetos de nuestro mundo. Generalmente, la consideración de la simetría de un objeto ayuda a su descripción, e incluso su comportamiento y propiedades en ciertos casos están condicionados por su simetría. ¿La consideración de la simetría de las especies químicas puede facilitar también la descripción de su comportamiento y propiedades? En los temas que se desarrollan a continuación se van a dar respuestas afirmativas a esta pregunta.

El concepto de simetría es bastante intuitivo, es fácil percibir que un círculo es más simétrico que un pentágono y éste más que un triángulo isósceles. Sin embargo, necesitamos criterios rigurosos que nos permitan caracterizar la simetría de los distintos objetos sin ambigüedades. Se recurre para ello a los conceptos de *operación* y *elemento de simetría*.

Una operación de simetría es un movimiento de un cuerpo de tal forma que cada punto coincide con otro punto equivalente del cuerpo en su posición original. En el caso de moléculas una operación de simetría es un movimiento de los núcleos (sin deformación de la molécula) que transforma la molécula en una configuración equivalente, esto es, indistinguible de la original (incluso puede ser exactamente la misma).

Aunque a primera vista pudiera parecer que existe un gran número de operaciones de simetría, todas ellas se pueden reducir en las moléculas (y cuerpos finitos en general) a cinco tipos diferentes, según se indica en la tabla 1. Estas operaciones dejan inalterado, al menos, un punto de la

molécula, su centro de masas, es decir, no se producen traslaciones y por ello reciben el nombre de *operaciones de simetría puntual*.

TABLA 1

**Elementos y operaciones de simetría puntual
(notación de Schoenflies)**

ELEMENTO DE SIMETRÍA	OPERACIÓN DE SIMETRÍA
1. Molécula u objeto completo	1. Identidad I
2. Centro de simetría o centro de inversión (un punto) i	2. Inversión (de todos los núcleos respecto del centro de simetría) i
3. Eje de rotación propio (una línea) C_n	3. Rotación alrededor de dicho eje C_n^m
4. Plano de simetría (un plano) $\sigma_n, \sigma_v, \sigma_d$	4. Reflexión en dicho plano $\sigma_n, \sigma_v, \sigma_d$
5. Eje de rotación impropio o de rotación-reflexión (una línea y un plano perpendicular) S_n	5. Rotaciones impropias alrededor de dicho eje. Consisten en una rotación seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación S_n^m

Los cristales están formados por átomos, iones o moléculas ordenados en una estructura determinada que se repite periódicamente en las tres dimensiones. Si se unen con líneas rectas paralelas puntos idénticos de la estructura repetitiva, se construye una red. Esta red estará formada por paralelepípedos idénticos que pueden generarse por traslaciones de uno de ellos. Al paralelepípedo generatriz se le denomina *celdilla unidad*, y está definida por la longitud de tres ejes independientes, a , b , c y los ángulos entre ellos α , β y γ (Fig. 1). Las operaciones de simetría de los cristales incluyen las de simetría puntual, *traslaciones* y operaciones mixtas formadas por combinación de las dos anteriores. Estos dos últimos tipos de operaciones de simetría no dejan ningún punto fijo y

hacen coincidir estructuras iguales a la celdilla unidad que se repiten ilimitadamente. Por ello, las operaciones de simetría cristalográficas se suelen denominar *operaciones de simetría espacial* (Tabla 2).

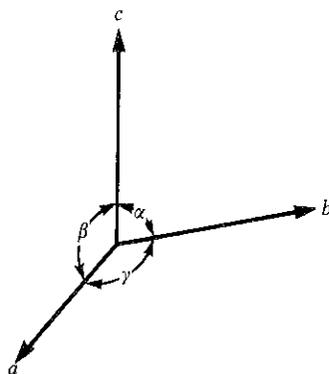


Figura 1.—Notación de los parámetros de la celdilla unidad.

TABLA 2
Elementos y operaciones de simetría espacial

ELEMENTO DE SIMETRÍA	OPERACIÓN DE SIMETRÍA
1. Elementos de simetría puntual (*)	1. Operaciones de simetría puntual (*)
2. Eje de traslación (una línea)	2. Traslación. Desplazamiento de la dirección del eje
3. Eje helicoidal o eje en espiral (una línea)	3. Rotación helicoidal o en espiral. Consiste en una rotación alrededor de un eje seguida de una traslación en la dirección de dicho eje
4. Plano de deslizamiento (un plano)	4. Reflexión con deslizamiento. Es una reflexión en un plano seguida por una traslación paralela a dicho plano

(*) Existen algunas restricciones: En los cristales sólo son posibles los ejes de rotación propia de orden 1, 2, 3, 4 y 6. Lo mismo sucede con los ejes de rotación impropia o de rotación-inversión.

Consideremos la molécula de agua, representada en la figura 2, donde por conveniencia se han numerado los protones. Haciendo una reflexión de la molécula sobre un plano que contiene a la bisectriz del ángulo HOH y es perpendicular al plano que definen los tres núcleos, la configuración inicial *a*) se transforma en la *b*). Como los protones son indistinguibles uno de otro, se ha efectuado una operación de simetría. El plano sobre el que se ha efectuado la reflexión es un ejemplo de *elemento de simetría*.

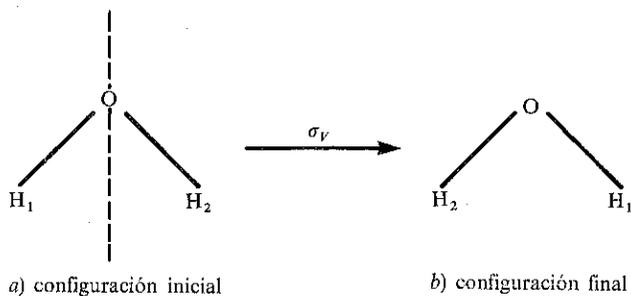


Figura 2

Un elemento de simetría es una entidad geométrica (punto, línea o plano) respecto de la cual se efectúa una operación de simetría. Un caso especial es la operación identidad, que consiste en no hacer nada, cuyo elemento de simetría es la molécula u objeto completo.

En el ejemplo de la red bidimensional de la figura 3, es evidente que las traslaciones a_1 y a_2 son operaciones de simetría. Los elementos correspondientes son los ejes de traslación en las respectivas direcciones.

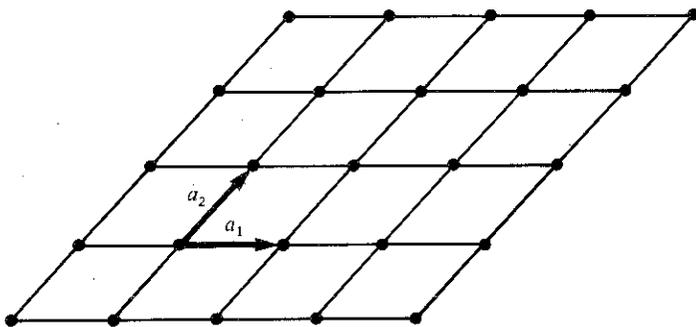


Figura 3.— Red bidimensional. Las traslaciones a_1 y a_2 son operaciones de simetría. Se supone que los puntos se extienden indefinidamente en ambas dimensiones.

Una descripción detallada y con ejemplos de todas las posibles operaciones y elementos de simetría excedería las limitaciones de espacio de este tema. Sin embargo, es conveniente que el alumno ejercite su visión espacial identificando elementos y operaciones de simetría de distintas estructuras. Por ello se recomienda hacer uso en esta parte del vídeo elaborado por la UNED, de la referencia 1.

Para designar los distintos tipos de operaciones y elementos de simetría se utilizan dos sistemas de notación, el de Schoenflies y el denominado de Hermann-Mauguin (H-M) o Notación Internacional. El primero fue introducido por espectroscopistas y es utilizado por aquellos que están interesados en propiedades de simetría de moléculas aisladas, es decir, los que manejan operaciones de simetría puntual. Sin embargo, los especialistas que trabajan en estado sólido hacen uso de operaciones de simetría espacial y emplean frecuentemente la notación H-M, introducida por cristalógrafos. A continuación se van a describir brevemente cada uno de los tipos de operaciones y elementos de simetría empleando ambas notaciones. La tabla 3 indica las equivalencias entre las notaciones para distintos elementos de simetría.

TABLA 3

Equivalencia entre las notaciones de Schoenflies y de Hermann-Mauguin para distintos elementos de simetría

ELEMENTO	NOTACIÓN DE SCHOENFLIES	NOTACIÓN DE HERMANN-MAUGUIN
Plano de simetría	σ	m
Eje de rotación propio	C_p (C_2, C_3, C_4)	p (1, 2, 3, 4)
Eje de rotación impropio (eje de rotación-reflexión)	S_p (S_3, S_4, S_5)	—
Eje de rotación impropio (eje de rotación-inversión)	—	p ($\bar{6}, \bar{4}, \bar{3}$)
Centro de simetría o de inversión	i	$\bar{1}$
Eje de rotación propio con:		
a) Un plano de simetría perpendicular	—	p/m ($2/m, 4/m, 6/m$)
b) Un eje binario perpendicular	—	$p2$ (42, 62)
c) Planos de simetría paralelos	—	pm ($4m, 6m$)
d) (a) + (c)		p/mm
Eje de rotación helicoidal	—	n_p ($3_1, 4_3, 6_2$)
Plano con deslizamiento	—	g ($a, b, c, b+c, a+b+c$)

1.1. Identidad

Esta operación consiste en dejar la molécula como estaba en la configuración original. Todas las moléculas tienen al menos esta operación de simetría. Aunque parezca trivial, se incluye esta operación por dos razones: una porque es la única operación de simetría de algunas moléculas (por ejemplo: CHClBrF) y otra porque vamos a hacer uso de la teoría de grupos y necesitamos una operación similar a la multiplicación por uno en el álgebra ordinaria. En la notación de Schoenflies se utilizan las letras E e I para esta operación. Aunque algunos autores usan la E (inicial de «Einheit», unidad en alemán), nosotros utilizaremos la I (inicial de «Identidad»).

1.2. Ejes de rotación propia y rotaciones propias

Los ejes de rotación propios se representan por C_p en la notación de Schoenflies, donde el subíndice entero p es el orden del eje. Así la bisectriz del ángulo HOH en la molécula de agua es un eje binario C_2 (Fig. 4.a) y la molécula amoníaco tiene un eje ternario C_3 (Fig. 4.b).

La operación de simetría es una rotación de $2\pi/p$ radianes en torno al eje y en sentido de las agujas de un reloj. En la molécula de amoníaco (Fig. 4.b), además de la rotación de $2\pi/3$ radianes (120°), C_3 , también son operaciones de simetría las rotaciones de 240° y 360° , C_3^2 y C_3^3 , respectivamente, es decir, la aplicación sucesiva de dos o tres veces la operación C_3 .

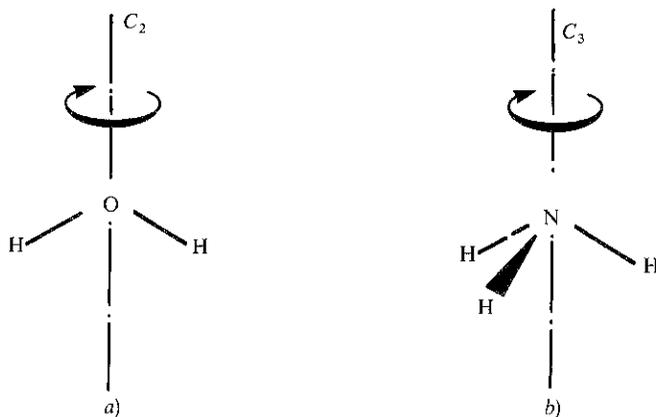


Figura 4

Con la operación C_3^3 la molécula queda exactamente en la configuración inicial, $C_3^3 = I$ (en general $C_p^p = I$).

La rotación de 240° en el sentido de las agujas de un reloj, C_3^2 , es igual a la rotación de 120° en el sentido contrario, C_3^{-1} . Evidentemente si se realiza la operación C_3 y después la C_3^{-1} la molécula queda como estaba al principio, esto es: $C_3 C_3^{-1} = I$. Por ello, la operación $C_3^2 (= C_3^{-1})$ se dice que es *inversa* de la operación C_3 .

En la notación de Hermann-Mauguin (H-M) se usa el símbolo p del orden para designar a los ejes de rotación propios. Así la molécula de agua tiene un eje 2 y la de amoníaco un eje 3. Una rotación de 360° en torno a un eje (operación C_1) es equivalente a la operación identidad ($I = C_1$). Por ello, en la notación H-M la identidad se representa por el símbolo 1.

1.3. Planos de simetría y reflexiones

Los planos de simetría se representan por σ en la notación de Schoenflies. Cuando el plano es perpendicular al *eje principal* (el de mayor orden) de la molécula se representa por σ_h (h = horizontal); también se utiliza este símbolo cuando el único elemento de simetría de la molécula es un plano, como sucede en la molécula de clorofluormetano. Los planos que contienen al eje principal se representan por σ_v (v = vertical). En algunos casos, hay dos tipos de planos verticales; unos

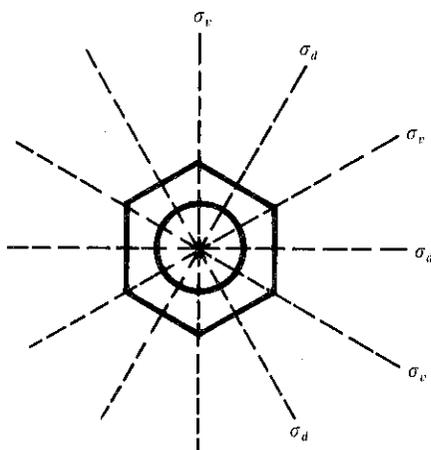


Figura 5

contienen ejes binarios perpendiculares al eje principal, o bien atraviesan núcleos equivalentes, manteniendo la notación σ_v , y otros bisecan a dos de dichos ejes, o bien a los enlaces entre átomos equivalentes, y se representan por σ_d (d = diagonal). Tanto los planos σ_v como σ_d contienen al eje principal. La molécula plana de trifluoruro de boro (ver Fig. 7 del Tema 11) tiene un plano σ_h (perpendicular al eje C_3) y tres planos σ_v (que contienen al eje C_3). La de benceno (Fig. 5) tiene tres planos σ_v , tres planos σ_d y un plano σ_h .

La reflexión en un plano de simetría efectuada dos veces consecutivas deja la molécula en su configuración inicial, es decir la reflexión es una operación inversa de sí misma: $\sigma^2 = I$.

1.4. Centro de simetría e inversión

Mediante la operación inversión de todos los átomos de una molécula respecto del centro de simetría o de inversión (origen de coordenadas) éstos cambian sus posiciones de (x, y, z) a $(-x, -y, -z)$. Por ejemplo, la molécula de 1,2-dibromo-1,2-dicloroetano en la conformación indicada en la figura 6 tiene solamente como elemento de simetría un centro de simetría.

Si una molécula tiene centro de simetría, éste está situado invariablemente en el centro de masas de molécula. Para representar la operación inversión se utiliza el símbolo i (notación de Schoenflies) o bien el símbolo \bar{I} (notación H-M). También la operación inversión realizada dos veces consecutivas deja la molécula como estaba inicialmente, la operación inversión es inversa de sí misma, $i^2 = I$.

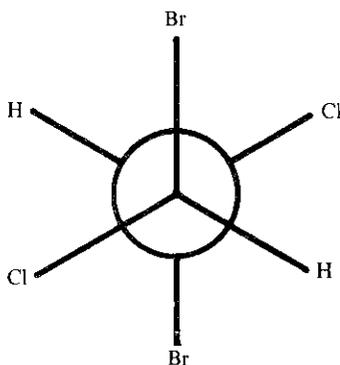


Figura 6.—Proyección de Newman según el enlace C—C de una conformación de la molécula de 1,2-dibromo-1,2-dicloroetano.

1.5. Ejes de rotación impropios y rotaciones impropias. Rotación-reflexión y rotación-inversión

El calificativo de impropio para estos elementos de simetría y sus correspondientes operaciones, hace referencia a que no se trata de una simple rotación, sino que en este tipo de operaciones interviene también una reflexión en un plano (que no tiene por qué ser necesariamente un plano de simetría).

Una molécula tiene un eje de rotación impropio, S_p , si la rotación de $2\pi/n$ radianes (siendo n entero) alrededor del eje, seguida de una reflexión en un plano perpendicular al mismo, lleva la molécula a una posición indistinguible de la original. Evidentemente si una molécula tiene un eje C_p y un plano de simetría perpendicular a este eje, entonces el eje C_p es también un eje S_p . La proposición inversa no es cierta, es decir, puede existir un eje S_p , sin que necesariamente exista C_p ni en el plano de simetría σ perpendicular a dicho eje. Por ejemplo, la molécula de azufre, S_8 , en forma de anillo quebrado (Fig. 7) tiene un eje S_8 , pero no existe un plano de simetría perpendicular a dicho eje, ni eje C_8 , solamente un eje C_4 .

Como cualquier otro elemento de simetría, un eje de rotación impropio, S_p , genera un conjunto de operaciones de simetría, $S_p, S_p^2, S_p^3, \dots, I$, que, en este caso, es diferente según que p sea par o impar. Cuando p es par, $S_p^p = I$, con lo que el elemento de simetría S_p genera p operaciones de simetría diferentes, mientras que si p es impar, resulta $S_p^p = \sigma$ y $S_p^{2p} = I$, con lo que ahora se genera un conjunto de $2p$ operaciones de simetría. Veamos, por ejemplo, las operaciones de simetría que genera un eje S_3 y un eje S_4 :

$$\text{Eje } S_3 : S_3, S_3^2 = C_3^2, S_3^3 = \sigma, S_3^4 = C_3, S_3^5 = S_3^{-1} \text{ y } S_3^6 = I$$

$$\text{Eje } S_4 : S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3 = S_4^{-1} \text{ y } S_4^4 = I$$

Es importante darse cuenta de que:

$$S_1 = \sigma \text{ y } S_2 = i$$

En la notación H-M, los ejes de rotación impropia se definen de forma diferente. Se denominan ejes de rotación-inversión en lugar de ejes de rotación-reflexión, ya que una rotación impropia p en el sistema H-M es una rotación de $2\pi/p$ radianes seguida de una inversión respecto de un

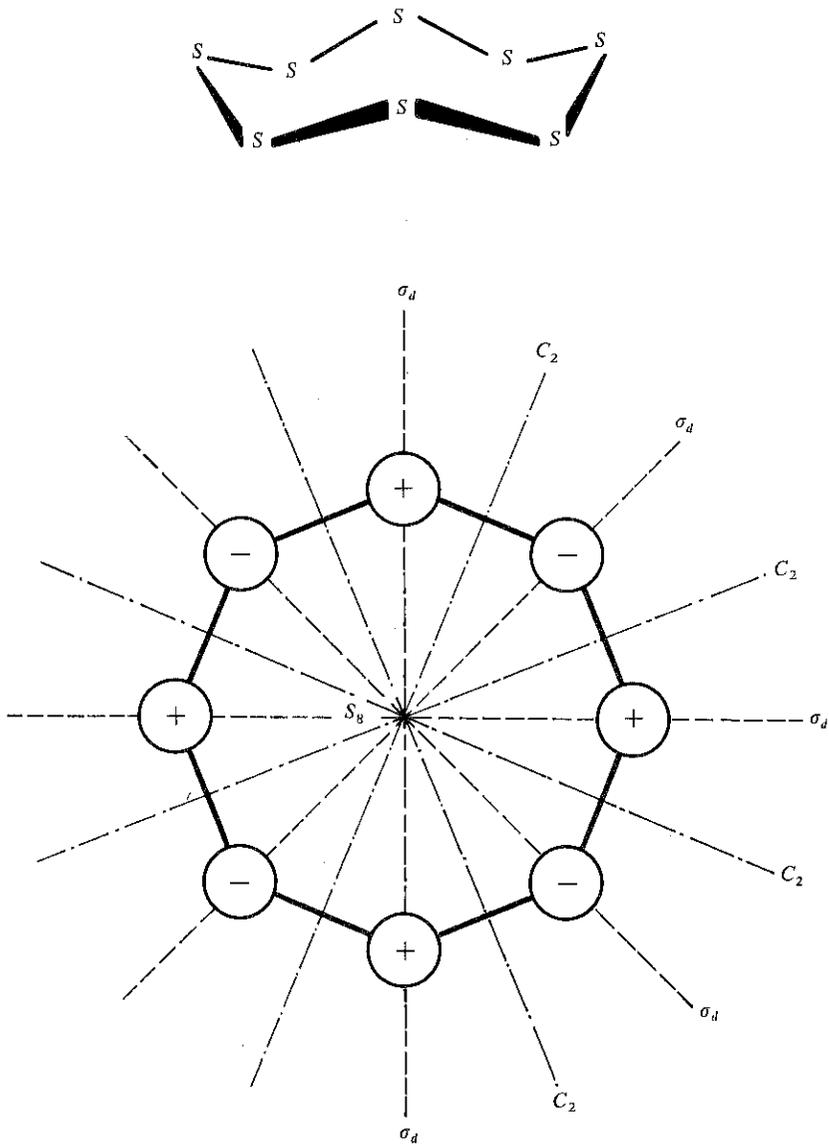


Figura 7.— Molécula de azufre, S_8 , en forma de anillo quebrado. Los átomos de azufre «por encima» del plano del papel se indican con el signo + y los que están «por debajo» con el signo -. El eje S_8 es perpendicular al plano del papel en el punto de intersección de los ejes C_2 .

punto del eje de rotación. Puede comprobarse fácilmente que entre ambos tipos de operaciones, rotación-reflexión y rotación-inversión, existen las equivalencias que se indican en la tabla 4.

TABLA 4

Equivalencia entre rotaciones impropias de rotación-reflexión y rotación-inversión, según las notaciones de Schoenflies y de Hermann-Mauguin

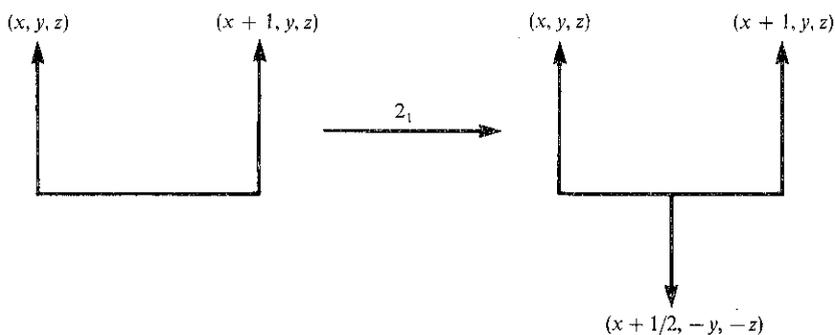
NOTACIÓN DE SCHOENFLIES	NOTACIÓN H-M
$S_1 = \sigma$	$\bar{2} = m$
$S_2 = i$	$\bar{1}$
S_3	$\bar{6}$
S_4	$\bar{4}$
S_6	$\bar{3}$

En cualquier caso si p es impar $S_{2p} = p$.

1.6. Ejes helicoidales y rotaciones helicoidales o en espiral

Una rotación helicoidal, cuyo símbolo H-M es n_p , consiste en una rotación de $2\pi/n$ radianes seguida de una traslación de p/n unidades de la celdilla unidad en la dirección del eje. Nuevamente, como en las rotaciones impropias no se alcanza necesariamente un punto equivalente después de la traslación o rotación separadamente, ambos movimientos son sólo partes de la operación total. Como este tipo de operación incluye una traslación, las rotaciones helicoidales son operaciones de simetría espacial. En la figura 8 se ilustran rotaciones helicoidales 2_1 y 4_3 . Un eje 4_3 da lugar a una hélice «a derechas» y un eje 4_1 a una hélice a «izquierdas».

a) Rotación helicoidal 2_1 a lo largo de a



b) Rotaciones helicoidales 4_3 a lo largo de c

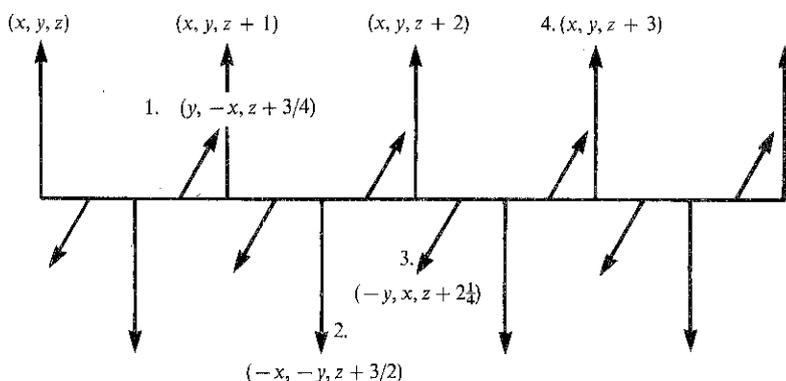


Figura 8.—Efecto de las rotaciones helicoidales a) 2_1 a lo largo de a y b) 4_3 a lo largo de c .

1.7. Planos con deslizamiento y reflexiones con deslizamiento

Estas operaciones de simetría espacial consisten en una reflexión en un plano seguida de una traslación a lo largo de una línea contenida en el plano. Se indican en general con la letra g (inicial de «glide» en inglés). Si la línea es paralela al eje a , la operación se designa también por a , y después de la reflexión tiene lugar una traslación de $a/2$. Otro tanto sucede con los ejes b y c . Además de estos *deslizamientos axiales*, también son posibles *deslizamientos diagonales*, representados por la letra n , que

implican traslaciones de $(a + b)/2$, $(b + c)/2$, $(c + a)/2$ ó $(a + b + c)/2$; en ellos la dirección del deslizamiento es paralela a una diagonal de cara o de la celdilla unidad. Por último, existen también *deslizamientos tipo diamante*, símbolo d , con las traslaciones $(a + b)/4$, $(b + c)/4$ ó $(c + a)/4$, e incluso deslizamientos con traslaciones $(a + b + c)/4$.

1.8. Elementos de simetría de orden infinito

Hemos considerado elementos de simetría puntual que generan un número finito de operaciones. Sin embargo, es fácil comprobar que en una molécula lineal el eje internuclear genera un número infinito de rotaciones propias. Un polígono regular de n lados tiene un eje C_n , en el límite, cuando $n \rightarrow \infty$, obtenemos un círculo que tiene, por consiguiente, un eje C_∞ . El eje internuclear de una molécula lineal es un eje C_∞ . Una rotación de un ángulo cualquiera en torno a este eje deja la molécula en una posición indistinguible de la original. Asimismo, cualquier plano que contenga al eje C_∞ es un plano de simetría. Una molécula lineal tiene, por tanto, infinitos planos σ_v .

En una molécula lineal centrosimétrica como la de N_2 o $HC\equiv CH$ existe además un eje de rotación impropia de orden infinito, S_∞ . Cualquier rotación en torno al eje internuclear seguida de una reflexión en un plano que biseca el enlace central es una operación de simetría. Este tipo de moléculas tiene también un número infinito de ejes C_2 que atraviesan el centro de simetría.

1.9. Relaciones entre elementos de simetría

Haciendo consideraciones geométricas elementales, es posible deducir algunas relaciones entre los elementos de simetría de un objeto o una molécula. Estas relaciones reducen la cantidad de información necesaria para determinar su simetría. A continuación, se enumeran algunas de estas relaciones.

- a) La intersección de dos planos de simetría es un eje de simetría. Si el ángulo diedro entre los planos es de π/n radianes, el eje es de orden n .

- b) Si un plano de simetría contiene un eje de orden n , habrá $n - 1$ planos de simetría formando ángulos diedros de π/n radianes.
- c) Dos ejes binarios que formen un ángulo de π/n radianes dan lugar a la existencia de un eje perpendicular de orden n .
- d) Un eje binario y un eje perpendicular de orden n dan lugar a $n - 1$ ejes binarios adicionales que forman ángulos de π/n radianes.
- e) Un eje de rotación de orden par, un plano de simetría perpendicular a él y un centro de simetría son tres elementos dependientes. Dos cualquiera de ellos implican la existencia del tercero.

1.10. Limitaciones en la simetría de los cristales

La simetría de la celdilla unidad de un cristal puede caracterizarse haciendo uso de los elementos de simetría puntual. Sin embargo, la regularidad de la estructura cristalina exige que los elementos de simetría de la celdilla unidad lo sean del cristal en su conjunto. Esta condición impone ciertas restricciones a los posibles elementos de simetría de los cristales. Veamos, por ejemplo, los ejes de rotación propia. En la figura 9 se representa el efecto de una rotación en torno a dos puntos de la red A y D separados por una distancia ma múltiplo entero de una de las dimensiones de la celdilla unidad a .

Una rotación de $2\pi/n$ radianes respecto de un eje que pasa por A genera B' a partir de B . Si el eje pasa por D una rotación de $-2\pi/n$ radianes genera C' a partir de C . B' y C' son puntos de la red y por tanto la distancia entre ambos debe ser múltiplo entero de la distancia a :

$$B'C' = la = ma - 2a \cos(2\pi/n) \quad [10.1]$$

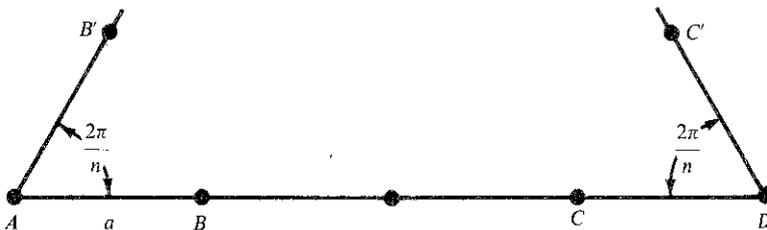


Figura 9

En la expresión [10.1] l, m y n son números enteros.

$$l = m - 2 \cos(2\pi/n) \quad [10.2]$$

$$\cos(2\pi/n) = (m - l)/2 \quad [10.3]$$

El valor de $\cos(2\pi/n)$ debe estar entre $+1$ y -1 , y sus posibles valores son:

$$\cos(2\pi/n) = -1, \quad n = 2, \quad \bar{2}$$

$$\cos(2\pi/n) = -1/2, \quad n = 3, \quad \bar{3}$$

$$\cos(2\pi/n) = 0, \quad n = 4, \quad \bar{4}$$

$$\cos(2\pi/n) = 1/2, \quad n = 6, \quad \bar{6}$$

$$\cos(2\pi/n) = 1, \quad n = 1, \quad \bar{1}$$

Es decir, aunque en una molécula son posibles ejes de rotación de órdenes C_1, C_2, C_3, \dots , etc., en un cristal sólo son posibles ejes de órdenes $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ y $\bar{6}$. Una molécula puede tener simetría $\bar{5}$ (caracterizada por la existencia de un eje $\bar{5}$) y un cristal puede estar formado por tales moléculas. Sin embargo, la simetría del entorno de la molécula en el cristal no puede ser $\bar{5}$ ya que la presencia de un eje $\bar{5}$ no es compatible con los requisitos de simetría traslacional. La razón de estas limitaciones reside en los requisitos para la ocupación del espacio en una red cristalina. ¿Se ha preguntado alguna vez qué sucedería si intentase embaldosar una habitación con baldosas pentagonales? Por los mismos motivos sólo son posibles en un cristal los ejes de rotación helicoidal $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ y 6_5 . Una mayor información sobre los elementos y operaciones de simetría en los cristales puede obtenerse en las referencias 2 a 5.

1.11. Criterios de asignación del sistema de coordenadas, ejes y planos en una molécula

Para indicar el efecto de las distintas operaciones de simetría puntual se asocia a la molécula u objeto un sistema de ejes coordinados respecto del cual se efectúan dichas operaciones. Asimismo, cuando una molécula tiene varios ejes de rotación propia del mismo orden pero de tipos

diferentes es necesario utilizar una notación que los distinga. En ambos casos hay que establecer criterios que eviten ambigüedades en la identificación de las operaciones de simetría. A continuación se recomiendan ciertas reglas empleadas en la mayoría de los textos y a las que vamos a atenernos en lo que sigue:

1. El origen de coordenadas se sitúa en el centro de masas de la molécula.
2. El eje z se hace coincidir con el eje principal de la molécula. Si ésta tiene varios ejes de rotación de orden más elevado que el resto, el eje z se asigna al que pasa por un número mayor de átomos. Si la molécula tiene un eje de rotación impropia S_p ($p > 2$), el eje z debe coincidir con él. El eje x se sitúa sobre uno de los planos σ_v o coincide con uno de los ejes C'_2 si estos planos o ejes existen.
3. Si la molécula es plana y el eje z está en el plano molecular, el eje x se elige perpendicular a dicho plano.
4. Si la molécula es plana y el eje z es perpendicular al plano molecular, el eje x se elige de manera que pase por el mayor número posible de átomos.

2. PRODUCTO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA

En las páginas anteriores hemos empleado expresiones algebraicas para indicar algunas propiedades de las operaciones de simetría, por ejemplo: $S_3^3 = \sigma$. El primer miembro de esta igualdad, S_3^3 , representa la aplicación sucesiva de tres rotaciones impropias S_3 . La igualdad expresa el hecho de que esta operación múltiple tiene el mismo efecto que la operación de simetría σ . Vamos a extender este simbolismo algebraico aplicándolo a cualquier tipo de combinación entre operaciones de simetría.

En primer lugar, consideraremos las operaciones de simetría como transformaciones en el espacio tridimensional. Es decir, las operaciones de simetría que acabamos de considerar no sólo pueden aplicarse a los átomos o núcleos de una molécula, sino en general a un punto (x, y, z) cualquiera del espacio tridimensional o a su correspondiente vector de posición.

Conviene indicar que existen dos criterios en la definición de las operaciones de simetría. Uno *activo*, que es el más usado, en el que actúan sobre la molécula, cristal o en general cualquier punto del espacio respecto de un sistema de referencia fijo. *Los ejes de coordenadas y los elementos de simetría no se mueven cuando llevamos a cabo una operación de simetría.* El otro criterio, *pasivo*, considera que las operaciones de simetría actúan sobre el sistema de referencia, *alterando la disposición de los ejes de coordenadas y elementos de simetría*, respecto de una molécula o cristal fijos. Puede comprobar que una rotación C_3 según el criterio activo es equivalente a una operación C_3 con el criterio pasivo pero en el sentido contrario de rotación. Ambos criterios son igualmente válidos, lo importante es que, una vez adoptado uno de ellos, se sea consecuente con él hasta finalizar el estudio de un sistema o la resolución de un problema dado. Otro tanto cabría decir acerca del sentido de las rotaciones. De aquí en adelante se usará siempre el criterio activo y el sentido de rotación positivo el mismo que el de las agujas de un reloj. Así, por ejemplo, haciendo la asignación usual de ejes cartesianos de la figura 10.a, un punto (x, y, z) se transformará al aplicar C_{4z} en otro (x', y', z') de coordenadas (Fig. 10.b):

$$C_{4z}(x, y, z) = (x', y', z') = (y, -x, z)$$

$$x' = y \quad ; \quad y' = -x \quad ; \quad z' = z$$

o bien considerando los correspondientes vectores de posición $C_{4z}\mathbf{v} = \mathbf{v}'$.

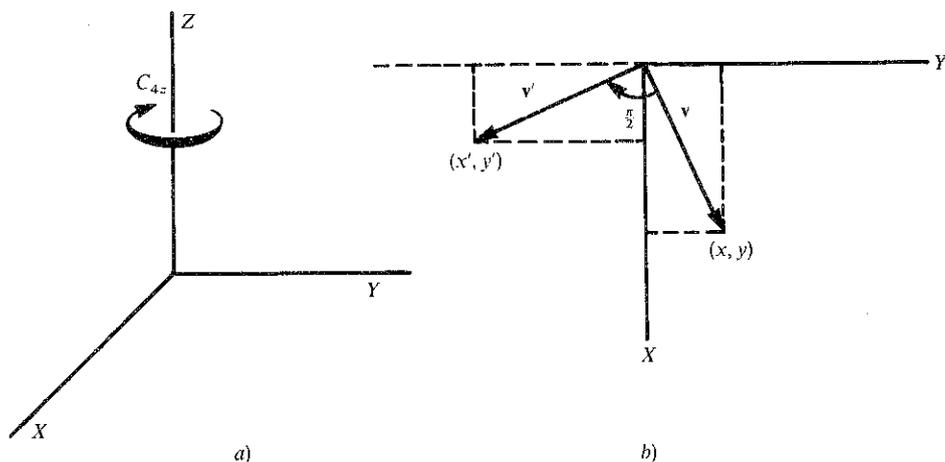


Figura 10.—a) Sentido de una operación C_{4z} . b) Efecto de esta operación sobre las coordenadas x e y de un punto, su coordenada z no varía.

Se define el producto de dos operaciones de simetría como la aplicación sucesiva de las operaciones aplicando en primer lugar la operación situada más a la derecha en el producto. Evidentemente, el producto de dos operaciones de simetría de un sistema es también una operación de simetría. El orden de aplicación de las operaciones de un producto es muy importante, puesto que en general el producto de operaciones de simetría no es conmutativo. Por ejemplo, si P y Q son dos operaciones de simetría cualesquiera, y su producto PQ se aplica sobre el vector de posición \mathbf{r} , se entiende que primero actúa Q y sobre el resultado actuará P :

$$(PQ)\mathbf{r} = P(Q\mathbf{r}) \quad [10.4]$$

Las operaciones de simetría son transformaciones lineales, es decir, verifican:

$$P(a\mathbf{r}) = aP\mathbf{r} \quad [10.5]$$

$$P(\mathbf{r} + \mathbf{s}) = P\mathbf{r} + P\mathbf{s} \quad [10.6]$$

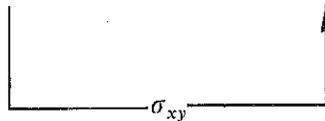
donde \mathbf{r} y \mathbf{s} son vectores y a un escalar.

Asimismo, el producto de operaciones de simetría cumple la *propiedad asociativa*.

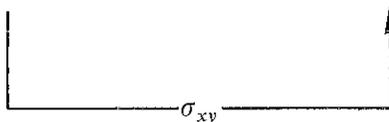
$$(PQ)R = P(QR) = PQR \quad [10.7]$$

Veamos ahora un ejemplo, el producto de las operaciones i y C_{2z} :

$$iC_{2z}(x, y, z) = i(-x, -y, z) = (x, y, -z) \quad ; \quad iC_{2z} = \sigma_{xy}$$



$$C_{2z}i(x, y, z) = C_{2z}(-x, -y, -z) = (x, y, -z) \quad ; \quad C_{2z}i = \sigma_{xy}$$



En este caso las operaciones i y C_{2z} conmutan. En particular, la operación identidad, I conmuta con cualquier otra operación de simetría. Si el producto de dos operaciones de simetría es la operación identidad se dice que son inversas una de la otra. Si $TR = RT = I$, T es la inversa de R y viceversa. La inversa de una operación de simetría, como hemos visto en apartados anteriores se escribe T^{-1} :

$$TT^{-1} = T^{-1}T = I \quad [10.8]$$

$$(T^{-1})^{-1} = T \quad [10.9]$$

Una operación de simetría siempre conmuta con su inversa. La inversa de un producto de dos operaciones de simetría PQ es $Q^{-1}P^{-1}$:

$$(PQ)^{-1} = Q^{-1}P^{-1} \quad [10.10]$$

en efecto:

$$PQ(Q^{-1}P^{-1}) = P(QQ^{-1})P^{-1} = PIP^{-1} = PP^{-1} = I \quad [10.11]$$

Esta regla es general para todo tipo de transformaciones y estamos familiarizados con ella, aunque quizá no en su formulación matemática. Cuando uno se viste, no es indiferente el orden en el que se efectúa esta operación, por ejemplo, se comienza por la camisa y se acaba con el abrigo, pero al desvestirse se sigue un orden inverso, primero se quita uno el abrigo y lo último la camisa.

En general, las operaciones de simetría no conmutan. Por ejemplo, en la molécula de SF_6 (Fig. 11), si efectuamos los productos de una rotación C_4 respecto del eje z y una rotación C_2 en torno al eje x , la figura muestra que $C_{4z}C_{2x} \neq C_{2x}C_{4z}$. Se han numerado las posiciones de los átomos de flúor para poder observar el efecto de las operaciones. Nótese que las operaciones de simetría no modifican el sistema de referencia ni la disposición de los elementos de simetría de la molécula.

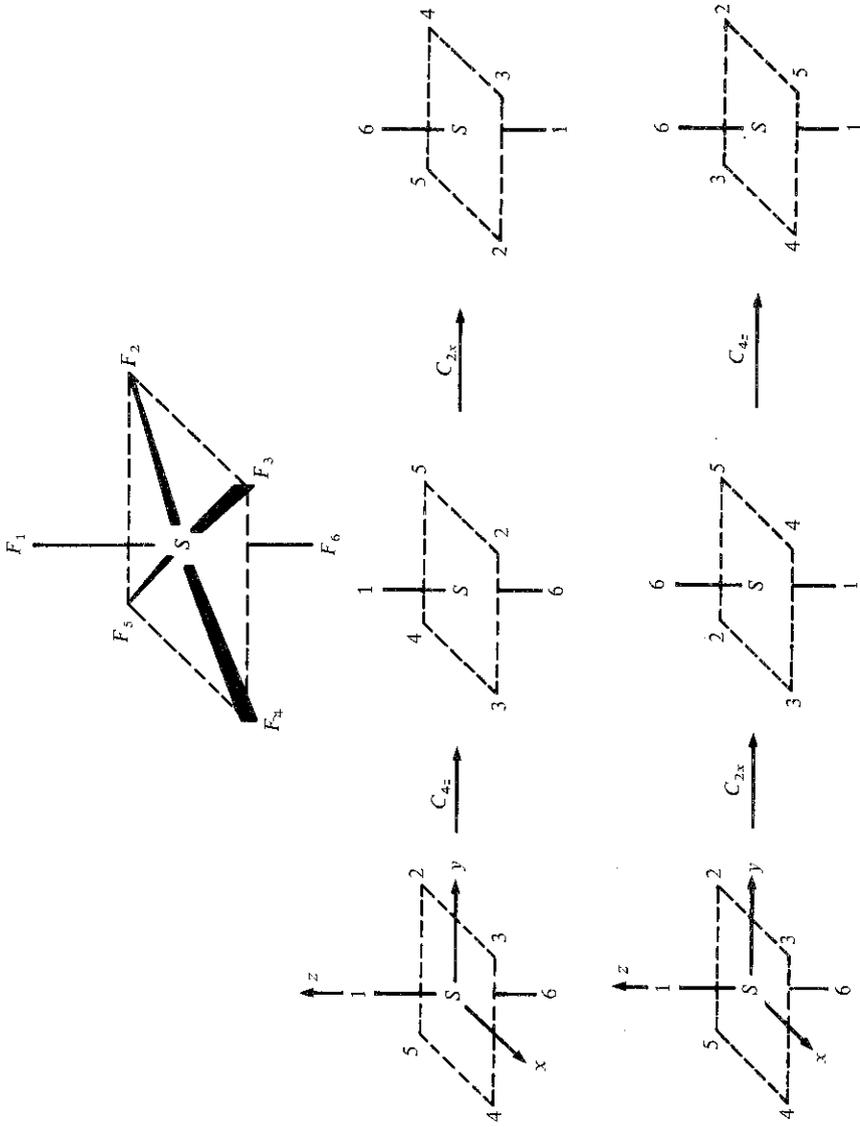


Figure 11

3. NOCIONES DE TEORIA DE GRUPOS

Las operaciones de simetría de un sistema tienen estructura de grupo matemático y, por tanto, se pueden aplicar a ellas la teoría matemática conocida como *teoría de grupos*. Vamos a recordar brevemente la definición y propiedades de los grupos estudiadas en los cursos elementales de matemáticas.

3.1. Definición de grupo

Un grupo es un conjunto de elementos $(A, B, \dots, P, Q, \dots)$ entre los que se ha definido una ley de combinación que satisface las siguientes condiciones:

1. La combinación de dos elementos del grupo es otro elemento del grupo:

Si P y Q pertenecen al grupo y $PQ = R$, R también pertenece al grupo.

2. Se cumple la propiedad asociativa: $(PQ)R = P(QR)$.
3. Existe ejemplo neutro o elemento unidad I :

$$PI = IP = P$$

4. Cada elemento R tiene un inverso R^{-1} que es también un elemento del grupo:

$$RR^{-1} = R^{-1}R = I$$

Estas cuatro condiciones se dan en forma simplificada en la tabla 5, al conjunto formado por las dos primeras condiciones se le denomina *propiedad del grupo*. Si todos los elementos conmutan entre sí, es decir, $AB = BA$, para cualquier par de elementos del conjunto, se dice que el grupo es *conmutativo o abeliano*. El número de elementos de un grupo se denomina *orden* del grupo y se representa generalmente por h . Si n es el menor número entero para el que se cumple la condición $X^n = I$ entonces los n elementos:

$$X, X^1, X^2, \dots, X^n = I$$

forman un grupo *finito* ($h = n$) que recibe el nombre de grupo *cíclico*.

Todos los grupos cíclicos son abelianos como puede demostrarse fácilmente.

TABLA 5

Definición de grupo

1. $PQ = R$	R pertenece al grupo
2. $(PQ)R = P(QR)$	Para todos los elementos
3. $PI = IP = P$	I pertenece al grupo
4. $RR^{-1} = R^{-1}R = I$	R^{-1} pertenece al grupo

Existen numerosos ejemplos de grupos, vamos a indicar algunos:

- El conjunto de los números enteros y como ley de combinación su suma. En este caso $I = 0$ y $R^{-1} = -R$.
- Los números reales positivos y la multiplicación; $I = 1$, $R^{-1} = 1/R$.
- Todas las potencias de dos, ... $2^{-2}, 2^{-1}, 2^0, 2^1, 2^2, \dots$, y la multiplicación; $I = 2^0$.
- Los vectores (a, b, c) del espacio tridimensional y su suma; $I = (0, 0, 0)$.
- El conjunto de todas las matrices unitarias, $n \times n$ y su multiplicación; $I = \mathbf{1}$.

Los ejemplos *a*) a *c*) corresponden a grupos *infinitos* ($h = \infty$) y abelianos. El ejemplo *e*) corresponde también a un grupo infinito, pero no abeliano porque la multiplicación de matrices no es conmutativa.

En el apartado 2 hemos visto las propiedades del producto de operaciones de simetría. Se puede comprobar fácilmente que las operaciones de simetría de un sistema, satisfacen las condiciones de grupo. La ley de combinación es, en este caso, el producto de operaciones de simetría. Por ejemplo, las operaciones $\{C_3, C_3^2 \text{ y } C_3^3\}$ forman un grupo cíclico de orden $h = 3$ (grupo finito), como es muy fácil de comprobar. Nótese que *son las operaciones de simetría, no los elementos de simetría los que forman el grupo*. En este ejemplo son operaciones de simetría puntual; a este tipo

de grupos constituidos por operaciones de simetría puntual se les denomina *grupos de simetría puntual*. En los cristales, sin embargo, se utilizan *grupos de simetría espacial o cristalográficos*, en los que intervienen operaciones de simetría espacial.

3.2. Tablas de multiplicación. Homomorfismos e isomorfismos

Las propiedades de un grupo finito de orden h pueden describirse adecuadamente en una *tabla de multiplicación* en la que se muestren los h elementos y los h^2 productos entre ellos. Consideremos un grupo formado por los elementos $\{A, B, C\}$.

Su tabla de multiplicación contiene los productos según se indica en la figura 12.

(actúa en primer lugar)

	A	B	C
A	AA	AB	AC
B	BA	BB	BC
C	CA	CB	CC

(actúa en segundo lugar)

Figura 12

En las entradas a las filas y columnas figuran los elementos del grupo y en el cuerpo de las tablas sus productos. Como en general los grupos no son conmutativos, el orden de los factores es importante. Según el criterio más usado, en la fila B y columna C aparecerá el producto BC . Si los elementos fuesen operaciones de simetría, debemos tener presente que actuaría en primer lugar la operación C (entrada de columna) y sobre el resultado actuaría B (entrada de fila).

Toda la información relativa a un grupo está contenida en su tabla de multiplicación. El valor de los métodos desarrollados usando técnicas de teoría de grupos reside en que los sistemas físicos, no importa que sean diferentes o sin relación alguna, cuya simetría se basa en la misma tabla de multiplicación, pueden ser tratados con el mismo formalismo matemático.

Definamos el grupo abstracto $\{A, B, C\}$ mediante la siguiente tabla de multiplicación.

	A	B	C
A	A	B	C
B	B	C	A
C	C	A	B

y volvamos a considerar el grupo cíclico $\{C_3, C_3^2, C_3^3 = I\}$. Es fácil construir su tabla de multiplicación observando el efecto de sus operaciones sobre un triángulo equilátero cuyos vértices se han numerado (Fig. 13). Construya la tabla ordenando su cabecera así: I, C_3, C_3^2 . El resultado es parte de la tabla para el grupo C_{3v} (pág. 48).

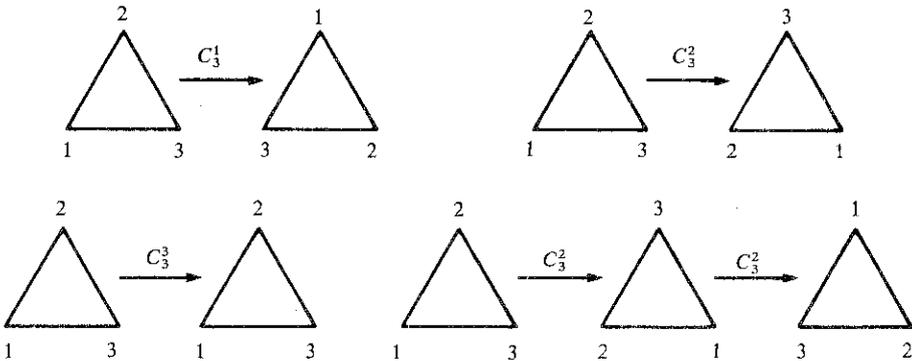


Figura 13

Finalmente consideremos los números enteros $\{0, 1, 2\}$ y la ley de combinación de adición:

$$\begin{array}{lll}
 0 + 0 = 0 & 0 + 1 = 1 & 0 + 2 = 2 \\
 2 + 0 = 2 & 2 + 1 = 0 & 2 + 2 = 1
 \end{array}$$

su tabla de multiplicación sería:

	0	1	2
0	0	1	2
1	1	2	0
2	2	0	1

Debido a la forma en que se han construido estas tres tablas de multiplicación se advierte rápidamente que, a excepción de los símbolos empleados, son idénticas. Examinando estas tablas se puede establecer una correspondencia uno a uno entre los elementos de los tres grupos:

$$A \leftrightarrow C_3^3 = I \leftrightarrow 0$$

$$B \leftrightarrow C_3 \quad \leftrightarrow 1$$

$$C \leftrightarrow C_3^2 \quad \leftrightarrow 2$$

Los tres grupos son abelianos. Esta propiedad se detecta rápidamente porque en los grupos abelianos la tabla es simétrica respecto de la diagonal principal (la diagonal que va del vértice superior izquierdo al inferior derecho).

Este tipo de grupos que tienen tablas de multiplicación con la misma estructura, aunque difieran en la notación de sus elementos y en sus leyes de combinación, se dice que son *isomorfos*. Esta propiedad puede expresarse también de la siguiente forma. Dos grupos $G \equiv \{A, B, C\}$ y $G' \equiv \{A', B', C'\}$ se dice que son isomorfos si se puede establecer una correspondencia uno a uno entre sus elementos.

$$A \leftrightarrow A' \quad , \quad B \leftrightarrow B' \quad , \quad C \leftrightarrow C'$$

tal que si:

$$AB = C \text{ implica que } A'B' = C'$$

y viceversa; o más brevemente:

$$(AB)' = A'B'$$

En los isomorfismos a cada elemento de un grupo le corresponde un solo elemento del otro grupo y viceversa, es decir, no existen dos elementos con la misma imagen. El caso más general, denominado *homomorfismo*, mantiene la condición $(AB)' = A'B'$, pero incluye casos en los que dos o más elementos diferentes de un grupo G tienen la misma imagen en el otro grupo G' .

Un ejemplo interesante de homomorfismo es el que puede establecerse entre un grupo de matrices cuadradas y sus determinantes; recuerde que $\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B})$, donde \mathbf{A} y \mathbf{B} son dos matrices cuadradas cualesquiera y \det el símbolo de determinante.

En el ejemplo de isomorfismo que hemos considerado anteriormente, los grupos $\{I, C_3, C_3^2\}$ y $\{0, 1, 2\}$ definidos en las tablas de multiplicación correspondientes se dice que son *realizaciones* del grupo abstracto $\{A, B, C\}$ definido en primer lugar. En Física y Química se manejan frecuentemente realizaciones de grupos abstractos, constituidas por operaciones de simetría, vectores, matrices, permutaciones, etc. Es necesario, por tanto, conocer algunos de los resultados de la teoría de grupos abstractos para poderlos aplicar en las realizaciones particulares de interés físico o químico.

Por último, una propiedad general de la tabla de multiplicación de un grupo es que *cada línea (fila o columna) de la tabla contiene a cada elemento del grupo una vez y sólo una*. Esta propiedad se designa en algunos textos por *teorema de reorganización*.

En efecto, si $AB = C$ y también fuese $AD = C$ (otro producto de la misma fila) $A^{-1}AB = A^{-1}C$ y $A^{-1}AD = A^{-1}C$, es decir $B = A^{-1}C$ y $D = A^{-1}C$. Como el resultado de la ley de combinación es único, $B = D$, se trataría de la misma columna y por tanto C aparecería una sola vez en la intersección de la fila A y la columna B . Dicho de otra manera, este teorema establece que la multiplicación de todos los elementos de un grupo por uno dado reproduce el mismo conjunto de elementos pero en un orden diferente.

3.3. Subgrupos, generadores y clases

Un conjunto de elementos de un grupo G que forman por sí mismos un grupo H , se denomina *subgrupo* de G .

Todos los grupos contienen dos subgrupos triviales o *impropios*, el formado por el elemento unidad solamente y el formado por todos los

elementos del grupo; los demás subgrupos se denominan subgrupos *propios*.

La molécula de amoníaco tiene un eje C_3 (Fig. 4) y tres planos verticales $\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$ que contienen al eje C_3 y a cada uno de los protones. El grupo de simetría, C_{3v} en la notación de Schoenflies, de esta molécula lo constituyen las operaciones: $I, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v$ y σ''_v . El subconjunto C_3 en la notación de Schoenflies, formado por I, C_3 y C_3^2 , como ya hemos visto, tiene estructura de grupo y es, por tanto, un subgrupo del C_{3v} .

Hay que hacer notar que el conjunto de subgrupos no corresponde a una *partición* del grupo original, ya que el elemento unidad I , debe formar parte de todos los subgrupos. Vamos a examinar la posibilidad de dividir el grupo en subconjuntos formados por elementos distintos (partición), es decir, que no haya ningún elemento común en dos o más de estos subconjuntos. Supongamos que un grupo dado es de orden g y que un subgrupo de éste es de orden h con elementos A_1, A_2, \dots, A_h . Tomemos ahora B , siendo B un elemento del grupo no contenido en el subgrupo, y formemos los productos BA_1, BA_2, \dots, BA_h . Todos ellos pertenecen al grupo, mas ninguno puede ser del subgrupo, pues si $BA_i = A_j$ fuera del subgrupo, $B = A_j A_i^{-1}$ sería también del subgrupo, en contradicción con la elección de B hecha al principio. Se han encontrado, por tanto, $2h$ miembros del grupo. Si $2h < g$, será posible encontrar un nuevo elemento C no contenido ni entre los elementos A_1, \dots, A_h , ni entre los elementos BA_1, \dots, BA_h . Repitiendo las operaciones de multiplicación y empleando los mismos argumentos que antes, obtendremos h nuevos elementos de CA_1, \dots, CA_h . Puesto que el grupo es finito, el proceso debe acabar cuando hayamos encontrado $kh = g$ elementos (k entero). Resulta, por tanto, que el orden de un subgrupo debe ser divisor del orden del grupo total.

Desde el punto de vista químico, la importancia de los subgrupos radica principalmente en que representan la reducción de simetría que se produce cuando una molécula es distorsionada o sufre sustituciones. Así, por ejemplo, la simetría de un complejo metálico octaédrico se reduce a la de una bipirámide tetragonal cuando se cambian los ligandos *trans* o las longitudes de estos dos enlaces. También es importante el denominado *subgrupo de rotación pura* del grupo puntual de una molécula. Este subgrupo se obtiene eliminando las operaciones i, σ y S_n del grupo, es decir contiene solamente las rotaciones propias y la identidad. Las rotaciones C_∞ no se incluyen, pues corresponden a momentos de inercia despreciables. El orden del subgrupo de rotación pura del grupo puntual de una molécula es el *número de simetría* que interviene en la función de

partición de dicha molécula. El número de simetría de las moléculas de benceno y metano es 12 y el de la molécula de hidrógeno 2.

Una vez se ha determinado la simetría de una molécula, es fácil clasificar sus átomos en conjuntos *simétricamente equivalentes*. Átomos equivalentes a uno dado son todos aquellos en los que se puede transformar éste mediante las operaciones de simetría del grupo. Un conjunto de átomos simétricamente equivalentes está formado por átomos de la misma especie, pero no es siempre cierto que todos los átomos de una misma especie pertenezcan al mismo conjunto. En el etano, los dos átomos de carbono constituyen un conjunto y los seis átomos de hidrógeno otro. Sin embargo, en el propano, suponiendo que la cadena no lineal $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ está en un plano (simetría análoga la de la molécula del agua, con un eje C_2 y dos planos perpendiculares entre sí σ_v), hay cinco conjuntos de átomos simétricamente equivalentes formados por un carbono (el central), dos carbonos (los terminales), dos hidrógenos (que están en el mismo plano de los carbonos), cuatro hidrógenos (unidos a los carbonos terminales) y dos hidrógenos (unidos al carbono central). A cada conjunto de átomos simétricamente equivalentes se le puede asociar un subgrupo de operaciones del grupo total formado por todas aquellas que dejan invariante un átomo dado del conjunto. Haciendo uso de estos subgrupos asociados, es fácil deducir (véase Ref. 6) que *el número de átomos de un conjunto simétricamente equivalente es siempre divisor del orden del grupo*.

Vamos a tratar el problema de determinar todos los subgrupos de un grupo dado. Como hemos visto, una operación de simetría C_3 , puede combinarse consigo misma obteniendo otras operaciones que constituyen el denominado grupo cíclico C_3 : $\{C_3, C_3^2, C_3^3 = I\}$.

Al conjunto de operaciones de simetría generadas por una operación dada y todas sus potencias se le denomina *generación* de dicha operación. En los subgrupos cíclicos todos los elementos pueden generarse a partir de uno solo, éste es su *generador*. La generación de un elemento de un grupo es un subgrupo del mismo. Un grupo puede tener más de un elemento generador y estar formado por las generaciones de varios elementos y las de los productos entre ellos. Así, por ejemplo, en el grupo C_{3v} , correspondiente a la simetría de una molécula de amoníaco, puede comprobarse usando la tabla de multiplicación que las operaciones C_3 y σ_v pueden actuar como generadores del grupo:

$$\begin{array}{ll} \sigma_v \sigma_v = I & C_3 \sigma_v = \sigma'_v \\ C_3 C_3 = C_3^2 & \sigma_v C_3 = \sigma''_v \end{array}$$

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
I	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3	C_3	C_3^2	I	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^2	C_3^2	I	C_3	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v	I	C_3^2	C_3
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3	I	C_3^2
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^2	C_3	I

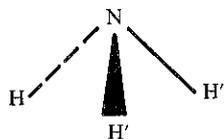


Figura 14

Considerando las operaciones de simetría del grupo C_{3v} en la tabla de multiplicación y los productos entre ellas se observa que los únicos subgrupos posibles son: $\{I\}$, $\{I, C_3, C_3^2\}$ y $\{I, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$.

Finalmente vamos a ver un tipo especial de partición de un grupo. Un elemento B de un grupo se dice que es *conjugado* de otro A si:

$$B = XAX^{-1} \quad \text{o} \quad A = X^{-1}BX \quad [10.12]$$

donde X es otro elemento del grupo. Esta es una propiedad recíproca del par de elementos. Más aún, si B y C son conjugados de A , ambos son conjugados entre sí. La relación [10.12] se denomina *transformación de semejanza*. Los elementos de un grupo que son conjugados entre sí forman una *clase de elementos conjugados*. Las clases son subconjuntos del grupo original que no contienen elementos comunes, es decir, constituyen una partición del grupo. A continuación se indican algunas propiedades de las clases:

1. El orden de una clase es un divisor del orden del grupo.
2. El elemento unidad forma siempre una clase por sí mismo. Es precisamente la única clase que es también subgrupo.
3. En los grupos abelianos cada elemento forma una clase por sí mismo.
4. Una transformación de semejanza deja invariante la traza de una matriz (suma de los elementos de la diagonal principal). Por tanto, si los elementos del grupo son matrices, todas las matrices de una misma clase tendrán la misma traza.

Con la ayuda de la tabla de multiplicación del grupo C_{3v} es posible determinar sus clases. Así:

$$\begin{aligned}
 I\sigma_v I &= \sigma_v \\
 \sigma_v \sigma_v \sigma_v^{-1} &= \sigma_v \sigma_v \sigma_v = \sigma_v I = \sigma_v \\
 \sigma'_v \sigma_v \sigma'_v^{-1} &= \sigma'_v \sigma_v \sigma'_v = \sigma'_v C_3^2 = \sigma''_v \\
 \sigma''_v \sigma_v \sigma''_v^{-1} &= \sigma''_v \sigma_v \sigma''_v = \sigma''_v C_3 = \sigma'_v \\
 C_3 \sigma_v C_3^{-1} &= C_3 \sigma_v C_3^2 = C_3 \sigma'_v = \sigma''_v \\
 C_3^2 \sigma_v (C_3^2)^{-1} &= C_3^2 \sigma_v C_3 = C_3^2 \sigma''_v = \sigma'_v
 \end{aligned}$$

Si se continúa este proceso encontraremos que σ_v , σ'_v y σ''_v forman una clase. Un tratamiento similar de las demás operaciones conduce a las siguientes clases del grupo $C_{3v} = \{I\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$. Abreviadamente se suelen indicar así: I , $2C_3$ y $3\sigma_v$.

La división de un grupo en clases tiene importantes implicaciones geométricas. Como vemos en este ejemplo, las rotaciones pertenecen a una clase y las reflexiones a otra. Este resultado indica que las clases parecen divisiones «naturales» de un grupo y contienen elementos «similares». En general, no es necesario aplicar los productos de operaciones [10.12] para determinar las clases de un grupo de simetría puntual. Basta con aplicar unas reglas muy simples:

1. Las operaciones de simetría I , i y σ_h forman cada una clase por sí mismas.
2. Una rotación C_n^k y su inversa C_n^{-k} pertenecen a la misma clase (una clase diferente para cada valor de k) si la molécula tiene un plano de simetría que contiene al eje C_n o existe un eje binario perpendicular a dicho eje. En caso contrario C_n^k y C_n^{-k} pertenecen a clases diferentes. La misma regla se aplica a las rotaciones impropias.
3. Dos reflexiones pertenecen a la misma clase si existe una operación de simetría en el grupo que transforma todos los puntos de uno de los planos de simetría en los del otro.
4. Dos rotaciones C_n^k y C_n^l (o dos rotaciones impropias S_n^k y S_n^l) en torno a ejes de rotación diferentes pertenecen a la misma clase si existe una operación de simetría en el grupo que transforma todos los puntos de uno de los ejes en los del otro.

La demostración de estas reglas se basa en la relación [10.12] y las correspondientes relaciones geométricas entre los elementos de simetría del grupo. En la referencia 7 se hace dicha demostración.

Unos subgrupos de gran importancia para el estudio y análisis de la estructura de los grupos son los denominados *subgrupos invariantes* o *divisiones normales*. Un subgrupo constituido enteramente por clases completas del grupo original es un grupo invariante. El adjetivo invariante indica que su composición no varía (excepto en el orden de sus elementos) al efectuar la transformación de semejanza [10.12] con cualquier elemento X del grupo original. Así por ejemplo, el grupo $C_3 \equiv \{I, C_3, C_3^2\}$ es un subgrupo invariante del C_{3v} . Los grupos que no tienen subgrupos invariantes, excepto el formado por el elemento unidad, se denominan *grupos simples*. El grupo C_3 es evidentemente un grupo simple.

Bibliografía

1. A. HERNANZ (Autor), G. GUZMÁN (Realizador): *Elementos y Operaciones de Simetría Molecular*, Vídeo, CEMAV, UNED, 1989.
2. M. F. C. LADD: *Symmetry in Molecules and Crystals. Ellis Horwood Series in Physical Chemistry*, John Wiley, 1989.
3. D. E. SANDS: *Introducción a la Cristalografía*, Ed. Reverté, Barcelona, 1974.
4. F. C. PHILIPS: *An Introduction to Crystallography*, Longman, Suffolk, U.K., 1971.
5. G. BURNS y A. M. GLAZER: *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York, 1978.
6. E. B. WILSON, J. C. DECIUS y P. C. CROSS: *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, págs. 85-87, McGrawHill, New York, 1955.
7. D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, págs. 33-35, Oxford Univ. Pres., Oxford, 1973.

Textos de apoyo

- F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la Química*, Ed. Limusa, México, 1977. (Traducción de la segunda edición en inglés).
- F. A. COTTON: *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd. ed., Wiley, Chichester, UK, 1990.
- Refs. 2 y 6.
- D. S. SCHOLAND: *Molecular Symmetry*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1965.
- R. L. FLURRY: *Symmetry Groups*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., USA, 1980.

Lecturas recomendadas

- H. WEYL: *Symmetry*, Princeton University Press, 1952.
- J. ROSEN: *Symmetry discovered*, Cambridge University Press, 1975.
- E. H. LOCKWOOD y R. H. MACMILLAN: *Geometric Symmetry*, Cambridge University Press, 1978.

ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Demuestre que todos los grupos cíclicos son abelianos.
2. Demuestre que en un grupo conmutativo o abeliano cada elemento del grupo forma una clase de elementos conjugados por sí mismos.



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. La operación de simetría C_2 en torno al eje y , transforma las coordenadas de cada punto (x, y, z) en:
 - a) $(-x, -y, z)$
 - b) $(-x, y, -z)$
 - c) $(x, y, -z)$
 - d) $(-x, y, z)$
2. Un eje de rotación-reflexión S_3 genera un conjunto de operaciones diferentes cuyo número es igual a:
 - a) 3; b) 6; c) 9
3. De las operaciones de simetría siguientes, señale las que son iguales a la operación de identidad:
 - a) σ^2 ; b) σ^3 ; c) i^2 ; d) i^3 ; e) S_2^2 ; f) S_3^3 ; g) S_3^6
4. De las siguientes proposiciones señale la que considere correcta:
 - a) La operación S_2 es equivalente a la operación σ .

- b) Todas las moléculas tienen un número infinito de ejes C_1 .
 - c) La operación C_n implica una rotación de π/n radianes en torno a un eje de simetría.
 - d) Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta.
5. Escriba en la forma más simple, el conjunto de operaciones de simetría que genera un eje de rotación impropio S_5 .
 6. Determine las operaciones inversas de las siguientes operaciones de simetría:

$$C_2, C_3, i, S_3, S_6 \text{ y } S_8^3.$$

7. Indique los elementos de simetría representados mediante los siguientes símbolos en la notación cristalográfica de Hermann-Mauguin o notación internacional: $4m$, $\bar{3}$, $3/m$ y 2 .
8. Deducir cuántos y cuáles son los posibles ejes helicoidales de orden 3 en un cristal.
9. Indique los elementos de simetría y los conjuntos de átomos simétricamente equivalentes de las siguientes moléculas.
 - a) Clorobenceno
 - b) p-dibromobenceno
 - c) dibromometano
 - d) etileno.
10. Construya la tabla de multiplicación del grupo de simetría puntual C_{3h} , formado por las operaciones: $I, C_3, \sigma_h, S_3, S_3^5$. Determine las clases de elementos conjugados y los subgrupos posibles.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Respuesta correcta: *b*).
2. Respuesta correcta: *b*). El subíndice $n = 3$ es impar, luego el número de operaciones generadas será $2n = 6$.
3. Respuestas correctas: *a*), *c*), *e*) y *g*).
4. Respuesta correcta: *b*). Una rotación de 360° en torno a un eje cualquiera deja siempre a una molécula en su posición original.
5. S_5 ; $S_5^6 = C_5^6 = C_5$
 $S_5^2 = C_5^2$; S_5^7
 S_5^3 ; $S_5^8 = C_5^3$
 $S_5^4 = C_5^4$; $S_5^9 = S_5^{-1}(S_5, S_5^9 = S_5^{10} = I)$
 $S_5^5 = \sigma$; $S_5^{10} = I$

El conjunto de operaciones generado es: $\{I, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \sigma_h, S_5, S_5^3, S_5^7, S_5^9\}$, que en la notación de Schoenflies recibe el nombre de grupo C_{5h} .

$$\begin{aligned}
6. \quad C_2 C_2 &= C_2^2 = I & ; & \quad C_2^{-1} = C_2 \\
C_3 C_3^2 &= C_3^3 = I & ; & \quad C_3^{-1} = C_3^2 \\
\sigma \sigma &= I & ; & \quad \sigma^{-1} = \sigma \\
ii &= I & ; & \quad i^{-1} = i \\
S_3 S_3^5 &= S_3^6 = I & ; & \quad S_3^{-1} = S_3^5 \\
S_6 S_6^5 &= S_6^6 = I & ; & \quad S_6^{-1} = S_6^5 \\
S_8^3 S_8^5 &= S_8^8 = I & ; & \quad (S_8^3)^{-1} = S_8^5
\end{aligned}$$

7. $4m$: Un eje de cuaternario C_4 y un plano de simetría, σ_v , que contiene a dicho eje.

$\bar{3}$: Un eje de rotación-inversión de orden 3, equivalente a un eje de rotación-reflexión de orden 6, S_6 .

$3/m$: Un eje ternario, C_3 y un plano de simetría perpendicular a dicho eje.

2: Un eje binario, C_2 .

8. En un cristal los posibles ejes helicoidales de orden tres son 3_1 y 3_2 .

3_1 : Indica una rotación de 120° en torno al eje seguida de una traslación de $1/3$ de la unidad de traslación en la dirección del eje.

3_2 : Indica una rotación de 240° en torno al eje seguida de una traslación de $2/3$ de la unidad de traslación.

La operación de simetría 3_1 genera una hélice «a izquierdas» y 3_2 una hélice «a derechas». La posible operación 3_3 no existe, pues correspondería a una traslación de la celdilla unidad sin rotación.

9. a) Elementos: Un eje C_2 y dos planos σ_v perpendiculares entre sí.

Conjuntos de átomos equivalentes: el átomo de cloro, el átomo de carbono al que está unido, los dos átomos de hidrógeno en posición *orto*, los dos átomos de carbono *orto*, los dos átomos de hidrógeno en posición *meta*, los dos átomos de carbono *meta*, el átomo de hidrógeno en posición *para* y el átomo de carbono

para. En total ocho conjuntos de átomos simétricamente equivalentes.

- b) Elementos: Tres ejes C_2 perpendiculares entre sí, tres planos también perpendiculares entre sí (sus intersecciones son los ejes C_2) y un centro de simetría.

Conjuntos de átomos equivalentes: los dos átomos de bromo, los dos carbonos *para*, los cuatro hidrógenos y los cuatro carbonos a los que están unidos, es decir, cuatro conjuntos de átomos equivalentes.

- c) Elementos: Un eje C_2 y dos planos σ_v perpendiculares entre sí.

Conjuntos de átomos equivalentes: el átomo de carbono, los dos de bromo y los dos de hidrógeno. Tres conjuntos de átomos equivalentes.

- d) Elementos: Como en el caso b).

Conjuntos de átomos equivalentes: los dos átomos de carbono y los cuatro de hidrógeno. Dos conjuntos.

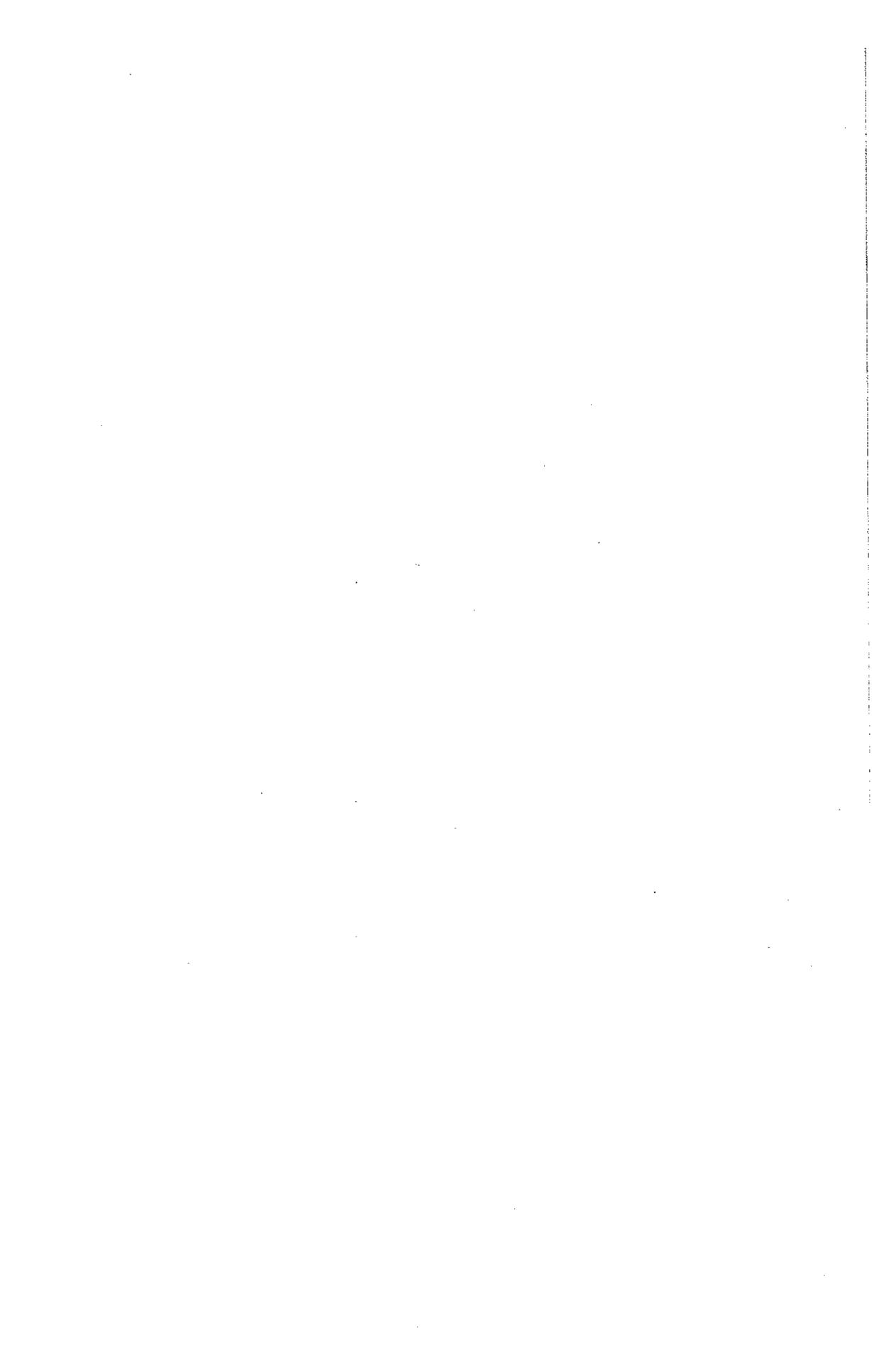
10.

C_{3h}	I	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5
I	I	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5
C_3	C_3	C_3^2	I	S_3	S_3^5	σ_h
C_3^2	C_3^2	I	C_3	S_3^5	σ_h	S_3
σ_h	σ_h	S_3	S_3^5	I	C_3	C_3^2
S_3	S_3	S_3^5	σ_h	C_3	C_3^2	I
S_3^5	S_3^5	σ_h	S_3	C_3^2	I	C_3

Como puede observarse, la tabla de multiplicación es simétrica respecto de la diagonal principal, es decir, se trata de un grupo abeliano. Por tanto, cada operación forma una clase.

Clases: $\{I\}$, $\{C_3\}$, $\{C_3^2\}$, $\{\sigma_h\}$, $\{S_3\}$ y $\{S_3^5\}$

Los posibles subgrupos deben ser de órdenes 2 y 3. Además de los dos subgrupos impropios $\{I\}$ y $\{I, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5\}$, el grupo C_{3h} tiene los siguientes subgrupos: $\{I, \sigma_h\}$ y $\{I, C_3, C_3^2\}$, como puede comprobarse en la tabla de multiplicación.



Tema 11

GRUPOS DE SIMETRIA



ESQUEMA/RESUMEN

GRUPOS DE SIMETRÍA PUNTUAL

- Grupos de baja simetría (C_1 , C_i , C_s y C_2)
- Grupos de simetría intermedia:
 - con un solo eje rotacional (C_n , C_{nh} , C_{nv} y S_n)
 - con un eje C_n y n ejes C_2 perpendiculares al eje C_n (D_n , D_{nh} y D_{nd})
- Grupos de alta simetría:
 - con más de un eje C_n , $n > 2$ (T , T_d , T_h , O , O_h , I e I_h)
 - grupos puntuales continuos ($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, $R(3)$ y $R_h(3)$)

GRUPOS DE SIMETRÍA ESPACIAL

- Sistemas cristalinos
- Retículos de Bravais
- Grupos simórficos y no simórficos

PROYECCIONES ESTEREOGRÁFICAS

DETERMINACIÓN DEL GRUPO DE SIMETRÍA PUNTUAL DE UN SISTEMA

SIMETRÍA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

- Momento de dipolo eléctrico permanente
- Actividad óptica. Moléculas disimétricas
- Equivalencia química e isómeros. Átomos simétricamente equivalentes. Átomos químicamente equivalentes. Átomos enantiotópicos. Núcleos magnéticamente equivalentes.



OBJETIVOS

El estudio de la mayoría de las propiedades fisicoquímicas de un sistema con propiedades de simetría comienza por la caracterización o identificación de dicha simetría. Un error en la asignación del grupo de simetría puntual al que pertenece invalida resultados posteriores. Por ello, es muy importante adquirir destreza en la identificación del grupo de simetría puntual de distintos tipos de especies químicas, y con esta finalidad en el presente tema se han fijado los siguientes objetivos:

1. Conocer las características de simetría de los grupos de simetría puntual. Elementos de simetría y generadores.
2. Identificar con facilidad el grupo de simetría puntual de distintas moléculas, ejercitándose en la resolución de estos problemas.
3. Saber predecir algunas de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas (momento dipolar, actividad óptica, etc.) a partir del análisis de su simetría.



1. GRUPOS DE SIMETRÍA PUNTUAL

Consideremos una molécula u objeto cualquiera y tratemos de analizar su simetría. El primer paso es la identificación de sus elementos de simetría. Estos elementos de simetría dan lugar a un conjunto de operaciones de simetría que, como vimos en el Tema 10, tienen estructura de grupo matemático o grupo abstracto. Cada molécula u objeto tiene, por tanto, un conjunto de operaciones de simetría puntual y puede asociarse a un *grupo de simetría puntual* o simplemente *grupo puntual* formado por dichas operaciones. Este análisis permite definir de forma objetiva la simetría de las moléculas, clasificarlas en distintos grupos puntuales y, como veremos más adelante, simplificar considerablemente su estudio. Para designar los grupos puntuales utilizaremos la notación de Schoenflies, y en algunos casos se indicará entre paréntesis la correspondiente notación de Hermann-Mauguin.

Ya hemos visto que todas las operaciones de simetría de un grupo pueden obtenerse a partir de sus generadores, por tanto, la tarea de identificar el grupo de simetría de una molécula dada se puede reducir a la identificación de los generadores del grupo.

Los distintos grupos puntuales pueden dividirse en tres tipos:

1. *Baja simetría*: Grupos con un solo generador y una o dos operaciones de simetría correspondientes a un único elemento de simetría.

2. *Simetría intermedia*: Grupos en los que intervienen ejes de rotación sencillos. Este tipo puede subdividirse en grupos C , D y S .
3. *Alta simetría*: Grupos relacionados con estructuras lineales, esféricas o con sólidos geométricos regulares (sólidos platónicos), que contienen más de un eje de rotación de orden superior a 2.

En principio, las moléculas pueden tener ejes de rotación de cualquier orden; no existen restricciones de simetría sobre el orden de los ejes de rotación de una molécula aislada (cuando sólo tiene un eje). Sin embargo, en la práctica, existen muy pocas moléculas o iones con ejes de orden superior a 6. A efectos prácticos, el límite superior en el orden de un eje de rotación se suele establecer en 10. Los resultados obtenidos siempre pueden extenderse a ejes de orden más elevado.

Por otro lado, como hemos visto en el Tema 10, la red de un cristal sólo puede tener ejes de rotación de órdenes 1, 2, 3, 4 y 6. Cuando se tiene en cuenta esta restricción, sólo son posibles 32 grupos puntuales, a menudo denominados *grupos puntuales cristalográficos*. Sin embargo, no limitaremos nuestra atención a estos grupos, sino que vamos a considerar un total de 70 posibles grupos puntuales.

1.1. Grupos de baja simetría

Hay cuatro grupos con un solo elemento de simetría y una o dos operaciones de simetría, una de las cuales es el generador del grupo

1. C_1 $\{I\}$. Generador: I . Si una molécula es asimétrica, es decir, (1) no tiene ningún elemento de simetría, su única operación es la identidad. El grupo formado por esta operación se simboliza por C_1 en la notación de Schoenflies y 1 en la notación de Hermann-Mauguin ya que I es equivalente a una rotación en torno a un eje de orden uno, C_1 .
2. C_i $\{I, i\}$. Generador: i . A este grupo pertenecen las moléculas (1) cuyo único elemento de simetría es un centro de simetría o inversión.
3. C_s $\{I, \sigma_h\}$. Generador: σ_h . El único elemento de simetría es un (2 ó m) plano que se designa σ_h .
4. C_2 $\{I, C_2\}$. Generador: C_2 . El elemento de simetría es un eje (2) C_2 . Este grupo se tratará en el siguiente apartado.

En la figura 1 se dan algunos ejemplos de moléculas pertenecientes a estos grupos. Al analizar moléculas de baja simetría hay que tener cuidado, porque es frecuente clasificarlas como asimétricas (grupo C_1), no identificando el único elemento de simetría que pueden tener, un eje binario, un plano o un centro de inversión.

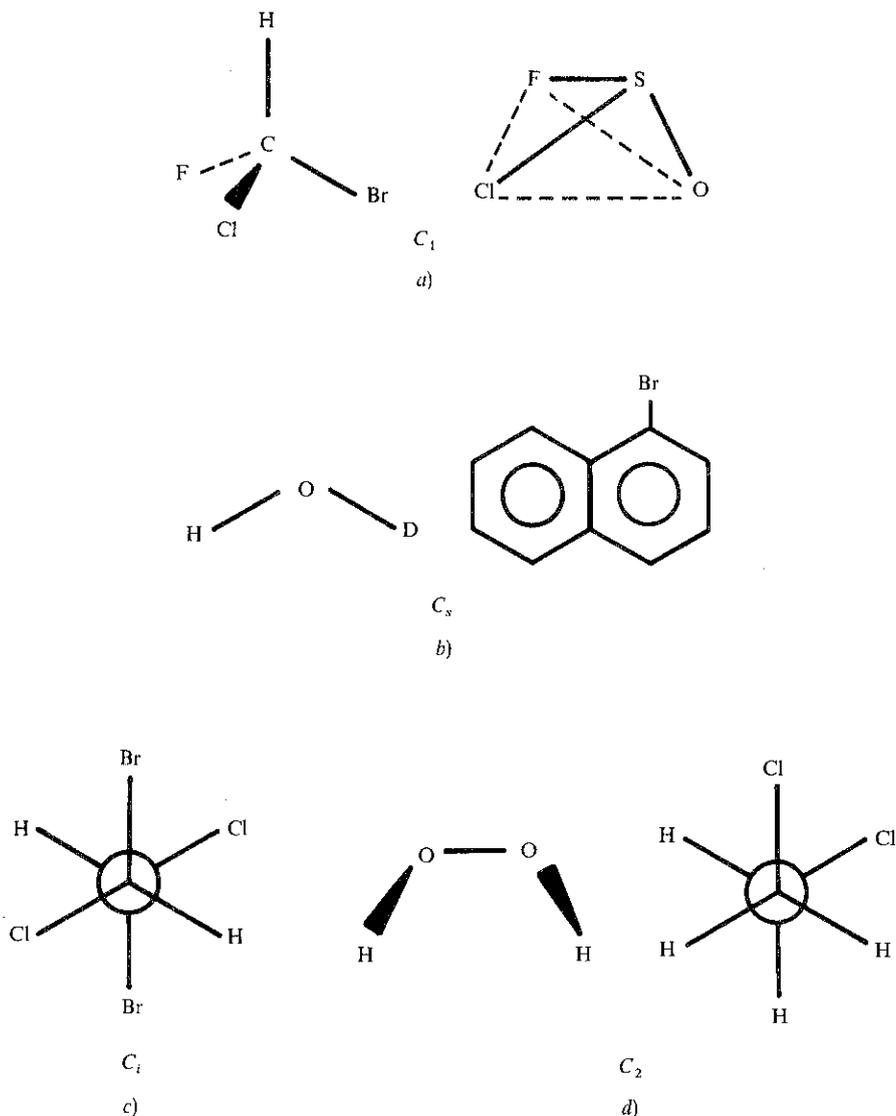


Figura 1.—Ejemplos de moléculas de baja simetría. a) C_1 : $HCBrcIF$ y $SOClF$; b) C_s : HDO y 2-bromonaftaleno; c) C_i : 1,2-dibromo-1,2-dicloroetano; d) C_2 : peróxido de hidrógeno y 1,2-dicloroetano.

1.2. Grupos de simetría intermedia

Todos estos grupos tienen al menos un eje de rotación propia. Existen siete tipos diferentes que podemos agrupar según tengan uno o varios ejes de rotación:

Grupos con un solo eje rotacional (C_n , C_{nh} , C_{nv} y S_n).

C_n (n) $\{(C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^n = I)\}$. Generador: C_n . Pertenecen a estos grupos las moléculas cuyo único elemento de simetría es un eje de rotación propio C_n ($n = 2, 3, 4, \dots$). El caso $n = 2$ corresponde al grupo de baja simetría C_2 con sólo dos operaciones de simetría. Los grupos C_n son cíclicos, abelianos y cada uno de sus elementos forma una clase por sí mismo. En la figura 2 se muestra la estructura de la molécula de trifenilmetano que pertenece al grupo C_3 .

C_{nh} (n/m) Generadores: C_n y σ_h . Tienen un eje C_n y un plano σ_h perpendicular a C_n ($n = 2, 3, 4, \dots$). Los dos generadores dan lugar a otras operaciones de simetría como S_n^m e i , esta última sólo cuando n es par. En la figura 3 se muestran algunos ejemplos de moléculas pertenecientes a grupos C_{nh} . También estos grupos son abelianos, y cada elemento forma una clase por sí mismo.

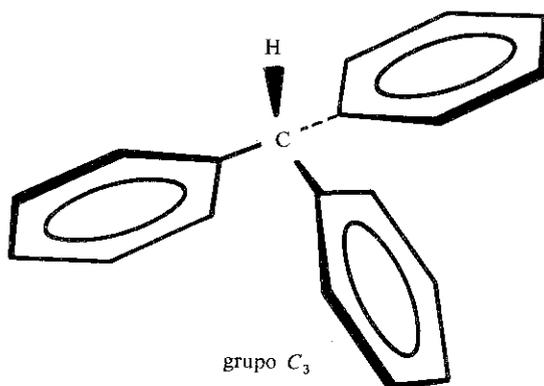


Figura 2. Estructura de la molécula de trifenilmetano. Los enlaces del átomo de carbono central tienen una orientación tetraédrica y los tres anillos fenilo se disponen en forma de hélice. El eje C_3 coincide con el eje del enlace C—H del carbono central.

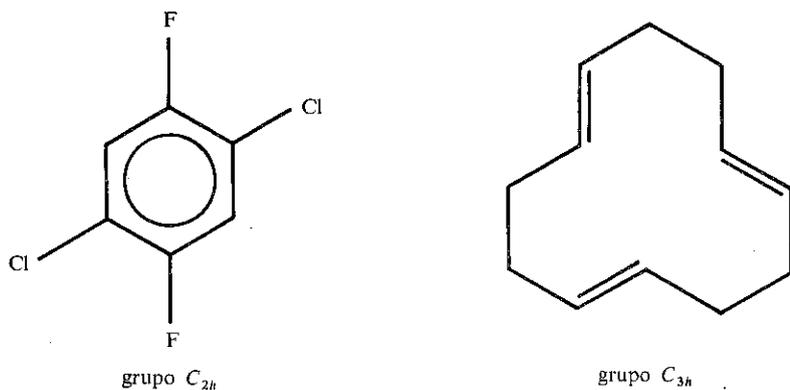


Figura 3

S_n
(\bar{n})

Generador: S_n (n par y mayor de 2). Tienen un solo eje de rotación impropia S_n . Sólo se consideran grupos S_n cuando n es par y mayor que 2 ($n = 4, 6, 8, \dots$), puesto que si n es impar existe necesariamente un plano de simetría perpendicular al eje S_n y un eje de rotación propia C_n que coincide con el eje S_n , es decir, se trata de grupos C_{nh} . Por otro lado, como $S_2 = i$ en lugar de S_2 se usa la notación C_i para el grupo correspondiente. En la figura 4 se ha representado la estructura de un derivado tetrafluorado del espirobiciclopentano que pertenece al grupo S_4 . Los grupos S_n son, como los C_n y C_{nh} , abelianos, por ello en estos grupos cada elemento forma una clase.

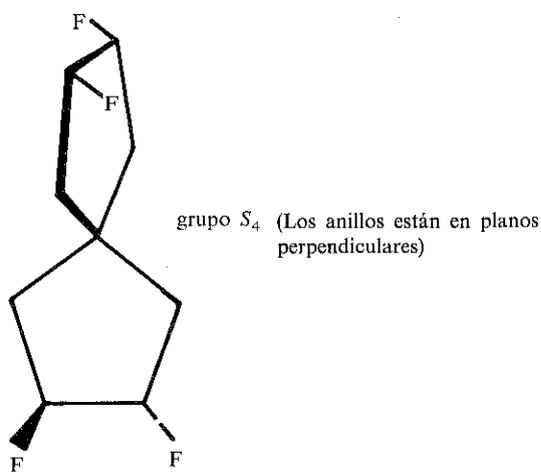


Figura 4

C_{nv} (nmm) Generadores: C_n y σ_v . Estos grupos tienen un eje C_n y un plano vertical. En el apartado 1.9 del Tema 10 vimos que la existencia de ambos elementos da lugar a la de un total de n planos σ_v . Por ello estos grupos además del eje C_n tienen n planos σ_v , es decir un total de $2n$ operaciones de simetría. Cada rotación y su inversa, C_n^m y C_n^{n-m} , pertenecen a la misma clase. Cuando n es impar, todas las reflexiones pertenecen a la misma clase, pero cuando n es par las reflexiones forman dos clases, una con operaciones σ_v y otra con operaciones σ_d . En la figura 5 se dan ejemplos de moléculas pertenecientes a grupos C_{nv} .



Figura 5

Grupos con un eje C_n y n ejes C'_2 perpendiculares al C_n principal (D_n , D_{nh} y D_{nd}):

D_n (n22) Generadores: C_n y C'_2 . Además de un eje C_n los grupos D_n (D , indica diedro) tienen un eje binario perpendicular a dicho eje. Según vimos en el apartado 1.9 del Tema 10 ambos elementos implican la existencia de un total de n ejes C'_2 perpendiculares al C_n , es decir un total de $2n$ operaciones de simetría. Como en los grupos C_{nv} cada rotación (respecto del eje C_n) y su inversa forman una clase, las rotaciones en torno a los ejes C'_2 forman una clase si n es impar y dos clases si n es par. En la figura 6 se muestra una molécula perteneciente al grupo D_2 .

D_{nh} Generadores: C_n , C_2 y σ_h . Los grupos D_{nh} resultan de incorporar un plano σ_h a los elementos de simetría de los grupos D_n . Los productos del tipo $\sigma_h C_2$ dan lugar a reflexiones en n planos verticales, los productos $\sigma_h C_n$ a rotaciones impropias en torno a un eje S_n . Los grupos D_{nh} tienen un total de $4n$ operaciones: $n - 1$ rotaciones propias en torno al eje C_n , $n - 1$ rotaciones impropias, n reflexiones σ_v , n rotaciones C'_2 , la reflexión σ_h y la identi-

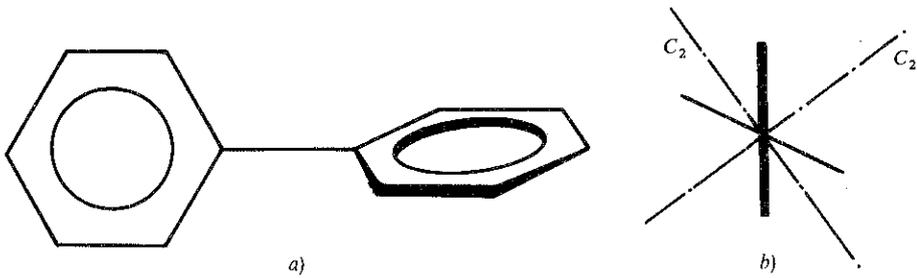


Figura 6. -a) Conformación de la molécula de difenilo en la que los anillos fenilo no son perpendiculares entre sí. El eje del enlace entre los grupos fenilo es un eje C_2 . b) Existen otros dos ejes C_2 perpendiculares al anterior que pueden apreciarse con mayor claridad haciendo una proyección de la molécula según el eje fenilo-fenilo. Esta conformación de la molécula de difenilo pertenece al grupo D_2 .

dad. Como en los grupos D_n , cada rotación en torno al eje C_n y su inversa forman una clase, lo mismo sucede con las rotaciones impropias. La identidad y la reflexión σ_h forman clases por sí mismas. Si n es impar, las rotaciones C'_2 forman una clase y las reflexiones σ_v , otra; si n es par, cada una de estas clases se desdobra en dos. La figura 7 muestra algunas moléculas pertenecientes a grupos D_{nh} .

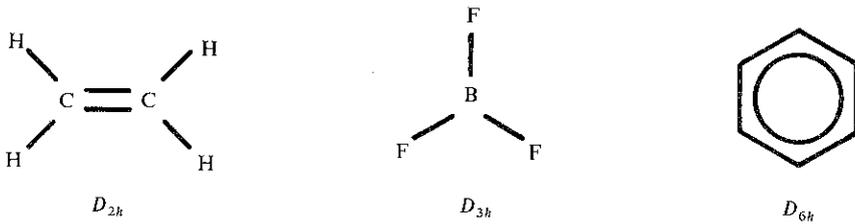


Figura 7

D_{nd} Generadores: C_n , C'_2 y σ_d . Si el plano que se incorpora a los grupos D_n es diagonal, σ_d , en lugar de horizontal, se obtienen los grupos D_{nd} . Como en los grupos C_{nv} , un plano que contiene al eje C_n implica la existencia de otros $n - 1$ planos semejantes, en este caso habrá un total de n planos σ_d . Los productos $\sigma_d C'_2$ dan lugar a rotaciones impropias en torno a un eje S_{2n} . Los grupos D_{nd} tienen $4n$ operaciones de simetría: $n - 1$ rotaciones propias en torno al eje C_n , n rotaciones impropias, n reflexiones σ_d , n rota-

ciones C'_2 y la identidad. Cada rotación en torno al eje C_n y su inversa forman una sola clase, lo mismo sucede con las rotaciones impropias, las rotaciones C'_2 forman una clase y las reflexiones σ_d otra. La molécula de azufre, S_8 , cuya estructura anular se muestra en la figura 7 del Tema 10, pertenece al grupo D_{4d} . La molécula de espiropentano (Fig. 8) pertenece al D_{2d} .

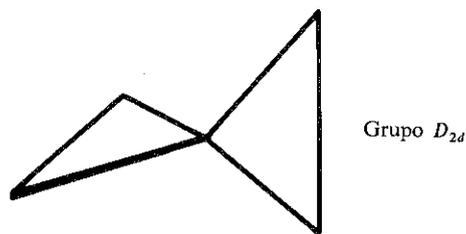


Figura 8.—Estructura de la molécula de espiropentano. El ángulo diedro entre los planos los dos anillos es de 90° .

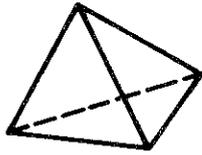
1.3. Grupos de alta simetría

Son grupos puntuales que corresponden a moléculas u objetos con más de un eje de rotación de orden superior a 2, o bien tienen un número infinito de operaciones de simetría (estructuras lineales o esféricas). Vamos a tratar a continuación cada uno de estos casos.

Grupos con más de un eje principal C_n , $n > 2$
 ($T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h$)

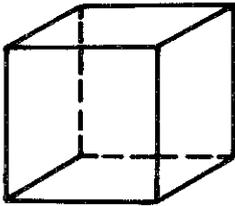
Existen solamente siete grupos de estas características que se describen fácilmente asociándolos a los cinco poliedros regulares o sólidos platónicos (Fig. 9). Los poliedros regulares tienen caras que son polígonos regulares y equivalentes, así como aristas y vértices también equivalentes. El término equivalente indica que pueden intercambiarse mediante operaciones de simetría. Haciendo consideraciones de tipo geométrico se demuestra que sólo son posibles cinco poliedros regulares (Ref. 1): tetraedro, cubo, octaedro, dodecaedro e icosaedro. Los siete grupos puntuales indicados pueden relacionarse con los siguientes poliedros: T ,

T_d y T_h con el tetraedro, O y O_h con el octaedro, y por último I e I_h con el icosaedro.



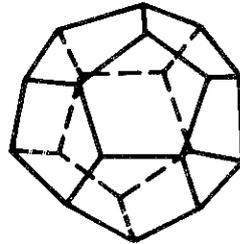
Tetraedro

Caras: 4 triángulos equiláteros
Vértices: 4
Aristas: 6



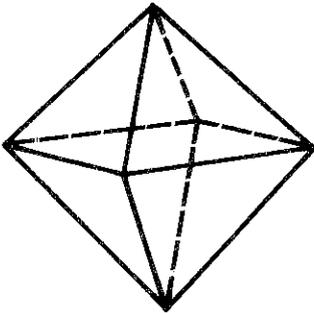
Cubo

Caras: 6 cuadrados
Vértices: 8
Aristas: 12



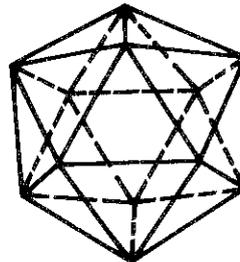
Dodecaedro

Caras: 12 pentágonos regulares
Vértices: 20
Aristas: 30



Octaedro

Caras: 8 triángulos equiláteros
Vértices: 6
Aristas: 12



Icosaedro

Caras: 20 triángulos equiláteros
Vértices: 12
Aristas: 30

Figura 9.—Los cinco poliedros regulares o sólidos platónicos.

GRUPOS TETRAÉDRICOS

Para ver más fácilmente los elementos de simetría de un tetraedro es conveniente inscribirle en un cubo (Fig. 10), ya que algunos de los elementos de simetría del cubo lo son también del tetraedro. Así, por ejemplo, los cuatro ejes C_3 del cubo coinciden con los del tetraedro. Además el tetraedro tiene tres ejes C_2 en las direcciones de los ejes x , y y

z que coinciden con los tres ejes C_4 del cubo. Las operaciones de simetría correspondientes a los cuatro ejes C_3 y los tres ejes C_2 del tetraedro forman un grupo.

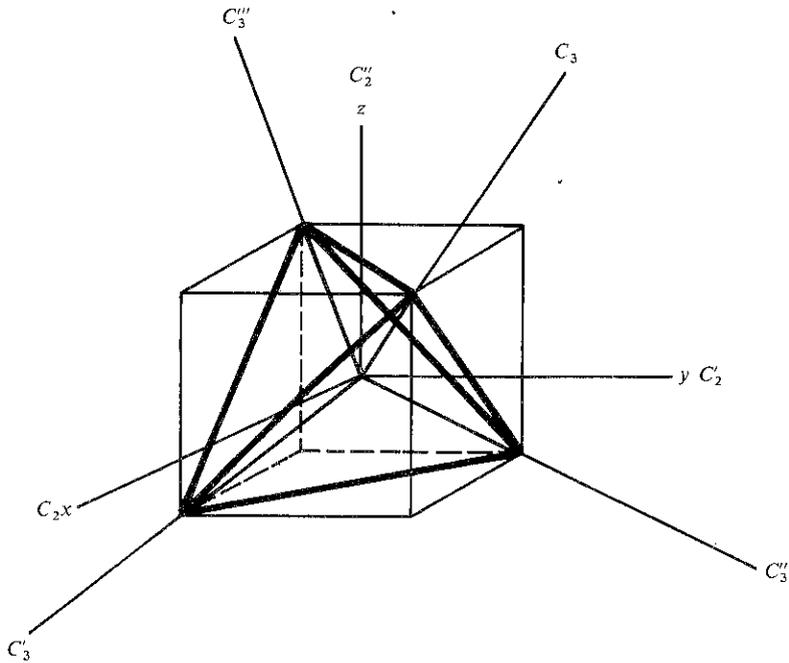


Figura 10. Orientación de los ejes de rotación del tetraedro (y cubo).

T
(23) Generadores: $C_3(xyz)$ y $C_2(z)$. Grupo de rotación pura del tetraedro. Contiene todas las rotaciones propias respecto de los cuatro ejes C_3 y los tres C_2 del tetraedro, es decir, doce operaciones distribuidas en cuatro clases. Las rotaciones C_3 forman una clase, y sus inversas C_3^2 otra, las rotaciones C_2 forman también una clase. Se han elegido los generadores mencionados entre todos los posibles para indicar con claridad la orientación relativa de los ejes correspondientes, lo mismo se hará en los grupos siguientes.

T_d
(43m) Generadores: $C_3(xyz)$ y $S_4(z)$. Si a las operaciones de simetría del grupo T se añade la reflexión en un plano, σ_d , que contenga a dos ejes C_3 se generan otras doce nuevas operaciones. También se pueden obtener a partir de los dos generadores indicados anteriormente. Aparecen así los seis planos de simetría del tetraedro y

los tres ejes S_4 que coinciden con los C_2 . Este grupo contiene todas las operaciones de simetría del tetraedro. Las rotaciones C_3 y sus inversas forman ahora una sola clase, lo mismo sucede con las rotaciones impropias S_4 , las rotaciones C_2 forman también una clase y las reflexiones σ_d otra.

T_h
($m\bar{3}$)

Generadores: $C_3(xyz)$, $C_2(z)$ e i . Si al grupo T se añade la reflexión en un plano σ_h que contenga a dos ejes C_2 se genera un nuevo grupo, T_h . Se podría elegir también como generador la operación i . Este grupo tiene tres planos σ_h perpendiculares entre sí, cada uno de ellos contiene dos ejes C_2 , y su intersección es el centro de inversión. Asimismo tiene cuatro ejes S_6 que coinciden con los cuatro ejes C_3 . Las clases del grupo T son también del T_h y además las cuatro siguientes: $\{4S_6\}$, $\{4S_6^5\}$, $\{3\sigma_h\}$ e $\{i\}$. Este grupo no es el de un tetraedro regular sino de un sólido formado por dos tetraedros que se entrecruzan (cada uno de ellos se transforma en el otro por inversión respecto del centro de simetría) conocido como dí-dodecaedro. El grupo T_h se trata frecuentemente como un grupo cúbico u octaédrico.

GRUPOS OCTAÉDRICOS

El octaedro y el cubo tienen los mismos elementos de simetría, pero resulta más fácil su identificación en el cubo. Por ello, en la figura 11 se muestra un octaedro inscrito en un cubo asignando los ejes cartesianos x , y y z a los tres ejes C_4 .

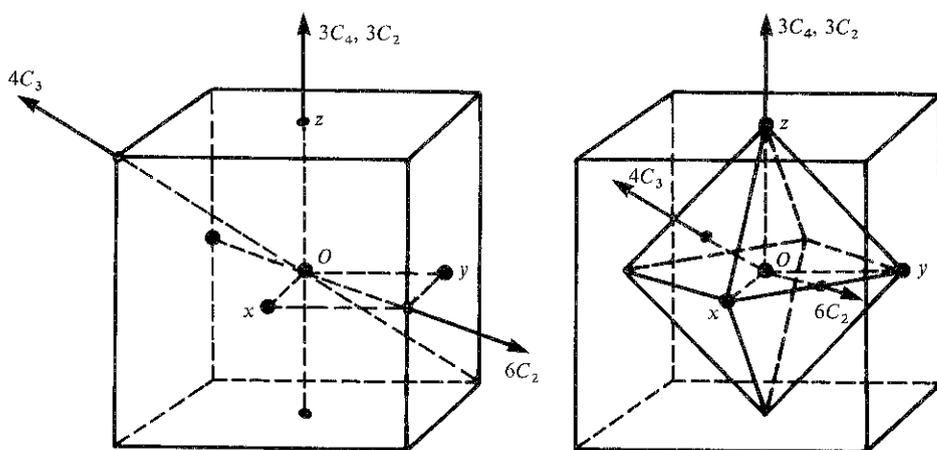


Figura 11.—Orientación de los ejes de rotación propia del cubo y octaedro.

O (432) Generadores: $C_4(z)$ y $C_3(xyz)$. Este grupo está formado por las rotaciones propias del octaedro. Además de los tres ejes C_4 , el octaedro tiene cuatro ejes C_3 que coinciden con los del cubo y con perpendiculares a las caras triangulares del octaedro. Por último, los seis ejes C_2 de ambos poliedros no se representan en la figura 11, pero pueden identificarse con facilidad pues pasan por los puntos medios de aristas opuestas. Todos estos ejes dan lugar a veinticuatro rotaciones propias distribuidas en cinco clases.

O_h ($m\bar{3}m$) Generadores: $C_4(z)$, $C_3(xyz)$ e i . Al añadir el generador i al grupo O se obtienen otras veinticuatro operaciones y cinco clases más. Aparecen así nuevos elementos: tres planos σ_h (perpendiculares a los ejes C_4 , cada uno contiene dos ejes binarios), seis planos σ_d (que contienen aristas opuestas), cuatro ejes S_6 y tres S_4 . Este es el grupo al que pertenece el cubo y el octaedro.

GRUPOS ICOSAÉDRICOS

El dodecaedro pentagonal y el icosaedro tienen la misma simetría. Los grupos icosaédricos formados por operaciones de simetría de estos poliedros no están permitidos en las redes de los cristales y no son, por tanto, grupos puntuales cristalográficos.

I Generadores: C_5 y C_3 . Es el grupo de las rotaciones del icosaedro, posee 12 ejes C_5 , 20 ejes C_3 y 15 C_2 . La figura 12 muestra la orientación relativa de algunos de estos ejes.

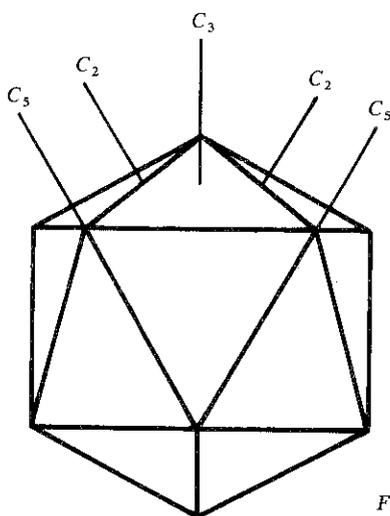


Figura 12

I_h Generadores: C_5 , C_3 e i . Este grupo contiene todas las operaciones de simetría del icosaedro, sus elementos de simetría son además de los ejes del grupo I : $12S_{10}$, $20S_6$, 15σ e i . Estos elementos dan lugar a un total de 120 operaciones de simetría.

Grupos puntuales continuos

Hasta ahora hemos considerado grupos con un número más o menos grande de operaciones de simetría pero siempre finito. Vamos a ver a continuación grupos puntuales con un número infinito de operaciones.

Las moléculas lineales tienen simetría cilíndrica o cónica. Una rotación de un ángulo cualquiera en torno al eje internuclear deja la molécula en una configuración indistinguible de la original, este elemento de simetría se designa $C(\phi)$ o C_∞ . La existencia de un eje de rotación de orden infinito en un sistema implica, a su vez, la de infinitos planos, σ_v , que le contienen. Los grupos infinitos con elementos que se especifican mediante parámetros que varían de forma continua (en este caso ϕ) se denominan *grupos continuos*. Describimos ahora varios grupos puntuales continuos.

$C_{\infty v}$ Generadores: C_∞ y σ_v . La simetría mínima de un objeto o molécula cilíndrica consta de un eje C_∞ e infinitos planos σ_v . Las operaciones correspondientes forman el grupo $C_{\infty v}$. Este es el grupo puntual de un cono, de las moléculas diatómicas heteronucleares y de las estructuras lineales sin centro de simetría, como sucede con el ion sulfocianuro. Las rotaciones C_∞ y sus inversas forman una clase de este grupo y las reflexiones σ_v otra.

$D_{\infty h}$ Generadores: C_∞ , σ_v y C_2 . Si a las operaciones de simetría del grupo $C_{\infty v}$ se añade la reflexión en un plano σ_h se generan otras operaciones: inversión, rotaciones impropias S_∞ y un número infinito de rotaciones C_2 en torno a ejes contenidos en el plano σ_h . Cualquiera de estas nuevas operaciones podrían haberse elegido como generador. El conjunto de todas estas operaciones forman el grupo $D_{\infty h}$ que corresponde a las moléculas diatómicas homonucleares, y en general a todas las moléculas lineales centrosimétricas, como la de acetileno. Además de las clases del grupo $C_{\infty v}$, en el grupo $D_{\infty h}$ las rotaciones C_2 forman una clase, la inversión otra y las rotaciones S_∞ y sus inversas forman finalmente otra clase.

La mayor simetría posible de un sistema tridimensional es la simetría esférica. Un sistema así se transforma en una configuración equivalente por una rotación cualquiera en torno a un eje arbitrario que pase por el centro de dicho sistema. Es obvio que puede haber un número infinito de tales ejes. Sin embargo, todos ellos pueden expresarse mediante componentes respecto de tres de ellos perpendiculares entre sí. Estos tres ejes serán los generadores del grupo formado por todas las posibles rotaciones.

$R(3)$ Generadores: $C(\phi, x, y, z)$. Grupo de rotación pura de la esfera.

$R_h(3)$ Generadores: $C(\phi, x, y, z)$ e i . Si añadimos el generador i al grupo $R(3)$ resulta el grupo puntual de la esfera, con infinitos ejes de rotación impropios $S(\phi, x, y, z)$ e infinitos planos de simetría.

El grupo $R_h(3)$ y su subgrupo $R(3)$ tienen una importancia especial porque describen las propiedades de simetría de los orbitales atómicos. El grupo $R(3)$ es isomorfo del denominado grupo unitario-unimodular de grado dos, $SU(2)$, correspondiente al momento angular intrínseco del electrón y de otras partículas elementales de spin $1/2$. Este isomorfismo permite describir las propiedades de spin de los átomos y moléculas (Ref. 2).

Podríamos preguntarnos si existen grupos puntuales diferentes a los descritos. Por ejemplo, ¿podría tener una molécula dos ejes C_6 o bien un eje C_4 perpendicular a otro C_3 ? La respuesta es negativa. Aunque nada impide efectuar transformaciones geométricas combinando operaciones C_4 y C_3 respecto de ejes perpendiculares, encontraríamos que los productos de estas operaciones generan nuevas operaciones y así sucesivamente al combinar estas operaciones con las anteriores. No se verificaría la condición de cierre del grupo (la combinación de dos elementos del grupo es otro elemento del grupo) hasta generar un número infinito de operaciones y elementos de simetría y el grupo correspondiente sería alguno de los grupos puntuales continuos que acabamos de describir. En la referencia 3 se comenta este ejemplo.

Algunos autores utilizan símbolos diferentes para designar algunos de los grupos puntuales. En la tabla 1 se establece la equivalencia de símbolos.

TABLA 1

Equivalencia de símbolos de grupos puntuales

C_s	$\equiv C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv S_1$
C_i	$\equiv S_2$
C_{nh}	$\equiv S_n$ (n impar)
D_2	$\equiv V$
D_{2h}	$\equiv V_h$
D_{2d}	$\equiv V_d$
D_{3d}	$\equiv S_{6v}$
D_{4d}	$\equiv S_{8v}$
S_6	$\equiv C_{3i}$
$R(3)$	$\equiv K$
$R_h(3)$	$\equiv K_h$

2. GRUPOS DE SIMETRIA ESPACIAL

En el Tema 10 vimos que la estructura de un cristal puede describirse mediante la repetición periódica e ilimitada en tres dimensiones de la celdilla unidad. Aunque hay infinitos modos de elegir la celdilla unidad resulta más conveniente para simplificar el estudio de las propiedades de los cristales hacer esta elección atendiendo a la simetría del cristal. De la misma manera que las propiedades de simetría de la red cristalina imponen restricciones sobre las posibles operaciones de simetría, las dimensiones y forma de la celdilla unidad están condicionadas por la simetría de la red. Aparecen así siete posibilidades, los siete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico (Ref. 3, apartados 3.2 y 3.3). La estructura de cualquier cristal puede determinarse a partir de los ángulos y dimensiones de alguno de los siete tipos de celdilla unidad. En la tabla 2 se clasifican los 32 grupos puntuales cristalográficos, también llamados clases cristalinas, según el sistema al que pertenecen. Cada celdilla unidad se define por tres traslaciones a, b, c y tres ángulos α, β, γ , como se indicó en la figura 1 del Tema 10.

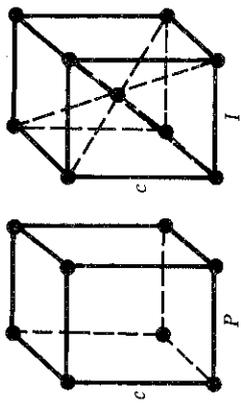
TABLA 2

Grupos puntuales cristalográficos o clases cristalinas

NÚMERO	NOTACIÓN DE SCHOENFLIES	NOTACIÓN INTERNA-CIONAL	SISTEMA	CELDILLA UNIDAD	RETÍCULOS DE BRAVAIS
1	C_1	1	Triclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
2	C_i	$\bar{1}$			
3	C_s	m	Monoclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	
4	C_2	2			
5	C_{2h}	$2/m$			
6	C_{2v}	mm	Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	
7	D_2	222			
8	D_{2h}	mmm			

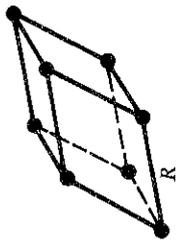
- 9 C_4
- 10 S_4
- 11 C_{4h}
- 12 C_{4v}
- 13 D_{2d}
- 14 D_4
- 15 D_{4h}

Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$



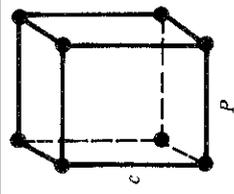
- 16 C_3
- 17 S_6
- 18 C_3
- 19 C_{3v}
- 20 D_3
- 20 D_{3d}

Romboédrico (trigonal)
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma < 2\pi/3 \neq \pi/2$



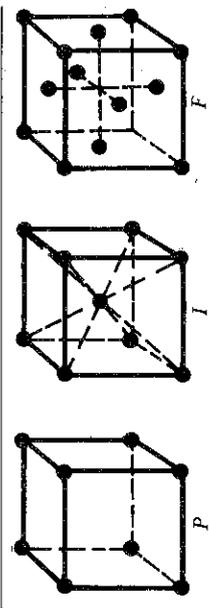
- 21 C_{3h}
- 22 C_6
- 23 C_{6h}
- 24 D_{3h}
- 25 C_{6v}
- 26 D_6
- 27 D_{6h}

Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$



- 28 T
- 29 T_h
- 30 T_d
- 31 O
- 32 O_h

Cúbico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$



Algunos sistemas cristalinos son compatibles con más de un tipo de red, según se indica en la tabla 2. Surgen así catorce posibles retículos denominados *retículos de Bravais*. Puede verse en un ejemplo cómo diferentes retículos pueden pertenecer al mismo sistema cristalino. Consideremos el sistema cúbico con simetría puntual O_h . El retículo más simple o primitivo (símbolo P) consistirá en un cubo con un punto reticular en cada vértice. Es evidente, sin embargo, que si se sitúa otro punto en el centro del cubo se mantiene la simetría O_h , cada cubo de la red tendrá un punto reticular en su centro. Se obtiene así un retículo cúbico centrado en el cuerpo (símbolo I). Colocando un punto reticular en el centro de cada cara del cubo se sigue manteniendo la simetría O_h , se forma un retículo cúbico centrado en las caras (símbolo F). Si se situase un punto reticular en el centro del cubo y en el centro de cada cara no se obtendría un nuevo retículo sino una red cúbica con una celdilla unidad más pequeña. En otros sistemas cristalinos son posibles retículos con puntos reticulares en dos caras opuestas (símbolo C).

Cuando además de las operaciones de simetría puntual de un cristal se consideran sus operaciones de simetría espacial (traslaciones, y combinaciones de rotaciones o reflexiones con traslaciones) se obtiene un *grupo de simetría espacial* o simplemente *grupo espacial*. Para determinar los posibles grupos espaciales debemos combinar los 32 grupos puntuales cristalográficos con cada uno de los posibles retículos de Bravais. Por ejemplo, el grupo puntual $2/m$ pertenece al sistema monoclinico, por tanto dará lugar a dos grupos espaciales, uno por cada retículo, denominados $P2/m$ y $C2/m$. El símbolo de un grupo espacial se forma con el símbolo del retículo de Bravais seguido del correspondiente al grupo puntual en la notación de Hermann-Mauguin, incluyendo planos de deslizamiento y ejes helicoidales. Hay que distinguir también casos como $Cmm2$ en donde el eje binario es perpendicular a la cara centrada (con puntos reticulares en su centro), y $Amm2$, donde el eje pasa por una de las aristas de la cara centrada.

Al combinar los grupos puntuales cristalográficos con los retículos de Bravais se obtienen 73 grupos espaciales que no contienen reflexiones con deslizamiento ni rotaciones helicoidales, son los llamados *grupos simórficos*. Si se sustituyen cuidadosamente cada una de las rotaciones y reflexiones por las correspondientes rotaciones helicoidales y reflexiones con deslizamiento, evitando duplicidades, se obtienen 157 grupos no simórficos. Uniendo los grupos espaciales simórficos y no simórficos se obtiene un total de 230 grupos espaciales. Hay extensas tablas que especifican las características y propiedades de las distintas estructuras cristalográficas y su clasificación en grupos de simetría espacial (Ref. 4).

3. PROYECCIONES ESTEREOGRAFICAS

Para visualizar la simetría de un grupo puntual (sea cristalográfico o no), el efecto de sus operaciones de simetría y cómo se van obteniendo éstas a partir de los generadores resulta muy adecuado el uso de *diagramas de proyección*, *proyecciones estereográficas* o simplemente *estereogramas*. En la figura 13 se representan las proyecciones estereográficas de los grupos axiales con un eje principal de orden menor o igual a seis. Todos ellos, excepto los que tienen eje principal de orden cinco, el grupo D_{4d} y el D_{6d} son grupos puntuales cristalográficos. En la referencia 4 se dan las proyecciones estereográficas completas para los 32 grupos puntuales cristalográficos; estas proyecciones se reproducen también en el Apéndice I de la referencia 5.

En estas proyecciones el eje principal se indica mediante una figura geométrica (generalmente un polígono) que tiene la simetría rotacional correspondiente. El eje se supone perpendicular al plano del papel. Los ejes de rotación impropios coinciden con el principal y se indican mediante polígonos entrecruzados y sombreados respecto del que corresponde al eje principal. El plano del papel coincide con el σ_h si éste existe. Los demás generadores se indican en la figura, con líneas discontinuas los ejes binarios y continuas los planos verticales. Si los ejes C_2 y los planos verticales coinciden, la mitad de la línea es de trazo continuo y la otra mitad discontinuo. La primera cruz en una figura representa un punto arbitrario. Las demás cruces y círculos son puntos generados por las operaciones de simetría (puntos simétricamente equivalentes), los círculos representan puntos por debajo del plano del papel y las cruces por encima.

En la figura 14 se muestra cómo el uso de proyecciones estereográficas puede ayudar a la construcción de la tabla de multiplicación de un grupo, en el ejemplo descrito del grupo C_{2v} .

Utilizando proyecciones estereográficas puede verse fácilmente cómo se obtienen todas las operaciones de simetría de un grupo a partir de sus generadores. En la figura 15 se ilustra el caso del grupo D_{4d} .

 C_1 {E}	 C_2 {C ₂ }	 C_3 {C ₃ }	 C_4 {C ₄ }	 C_5 {C ₅ }	 C_6 {C ₆ }
	 C_{2v} {C ₂ σ _v }	 C_{3v} {C ₃ σ _v }	 C_{4v} {C ₄ σ _v }	 C_{5v} {C ₅ σ _v }	 C_{6v} {C ₆ σ _v }
 C_{1h} {σ _h }	 C_{2h} {C ₂ σ _h }	 C_{3h} {C ₃ σ _h }	 C_{4h} {C ₄ σ _h }	 C_{5h} {C ₅ σ _h }	 C_{6h} {C ₆ σ _h }
	 S_2 {i}		 S_4 {S ₄ }		 S_6 {S ₆ }
	 D_2 {C ₂ C ₂ '}	 D_3 {C ₃ C ₂ '}	 D_4 {C ₄ C ₂ '}	 D_5 {C ₅ C ₂ '}	 D_6 {C ₆ C ₂ '}
	 D_{2d} {C ₂ C ₂ 'σ _d }	 D_{3d} {C ₃ C ₂ 'σ _d }	 D_{4d} {C ₄ C ₂ 'σ _d }	 D_{5d} {C ₅ C ₂ 'σ _d }	 D_{6d} {C ₆ C ₂ 'σ _d }
	 D_{2h} {C ₂ C ₂ 'σ _h }	 D_{3h} {C ₃ C ₂ 'σ _h }	 D_{4h} {C ₄ C ₂ 'σ _h }	 D_{5h} {C ₅ C ₂ 'σ _d }	 D_{6h} {C ₆ C ₂ 'σ _h }

Figura 13.- Estereogramas de los grupos axiales con un eje principal de orden menor o igual a seis. Los generadores de cada grupo se encierran entre llaves, { }.

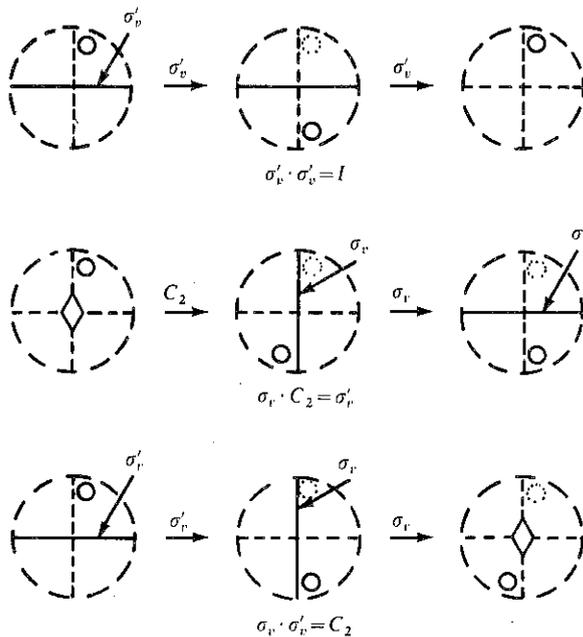


Figura 14.—Producto de operaciones del grupo puntual C_{2v} realizado usando estereogramas.

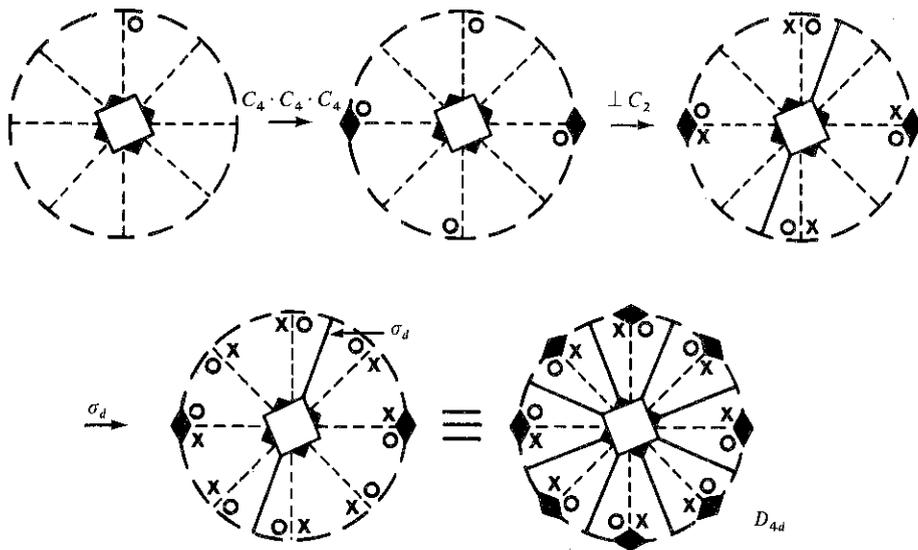


Figura 15.—El grupo D_{4d} puede generarse por aplicaciones sucesivas de los generadores C_4 , C_4 , C_4 , $\perp C_2$ y σ_d .

4. DETERMINACION DEL GRUPO DE SIMETRIA PUNTUAL DE UN SISTEMA

Como ya hemos indicado anteriormente, el problema de determinar el grupo puntual al que pertenece un determinado sistema (molécula, objeto, estructura, etc.) se reduce a determinar sus generadores, o lo que es lo mismo, los elementos de simetría respecto de los que se definen sus generadores. El mejor maestro para resolver este problema es la experiencia. Identificando los elementos de simetría de diferentes moléculas o estructuras se desarrolla cierta destreza en la percepción espacial de los distintos elementos de simetría de un sistema. A pesar de que la experiencia es insustituible, vamos a dar una serie de recomendaciones que pueden facilitar la identificación del grupo puntual. En muchos textos se dan esquemas u organigramas en los que se va preguntando sobre la presencia en el sistema de distintos generadores hasta asignar el grupo puntual correspondiente. El principal inconveniente de estos organigramas es que para su aplicación efectiva es necesario memorizar secuencias con un gran número de preguntas. No obstante tienen la ventaja de establecer un método riguroso para el análisis de la simetría. En el organigrama que se propone en la figura 16 se ha tratado de aunar simplicidad y una metodología adecuada.

El procedimiento propuesto tiene cinco etapas:

1. ¿Tiene la molécula alta simetría? En caso afirmativo tendrá que decidirse si pertenece a los grupos $C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$ cuando la molécula es lineal, o bien pertenece a los grupos T_d , O_h o I_h si es tetraédrica, octaédrica o icosaédrica, respectivamente. No se incluyen los grupos de rotación pura T , O e I ni T_h por ser muy poco frecuentes en las moléculas.
2. Una vez descartados los grupos de simetría elevada buscamos los ejes de rotación propios. Si no hay ninguno, el grupo puede ser C_s , C_i o C_1 .
3. Consideramos ahora el eje principal, o bien el eje único C_n . ¿Es este eje en realidad un eje S_{2n} ? Si es así y no existe otro elemento de simetría se trata de un grupo S_{2n} .
4. En caso negativo buscamos la presencia de n ejes C_2 perpendiculares al C_n . Si no se encuentra ninguno el grupo es C_n , C_{nv} o C_{nh} .

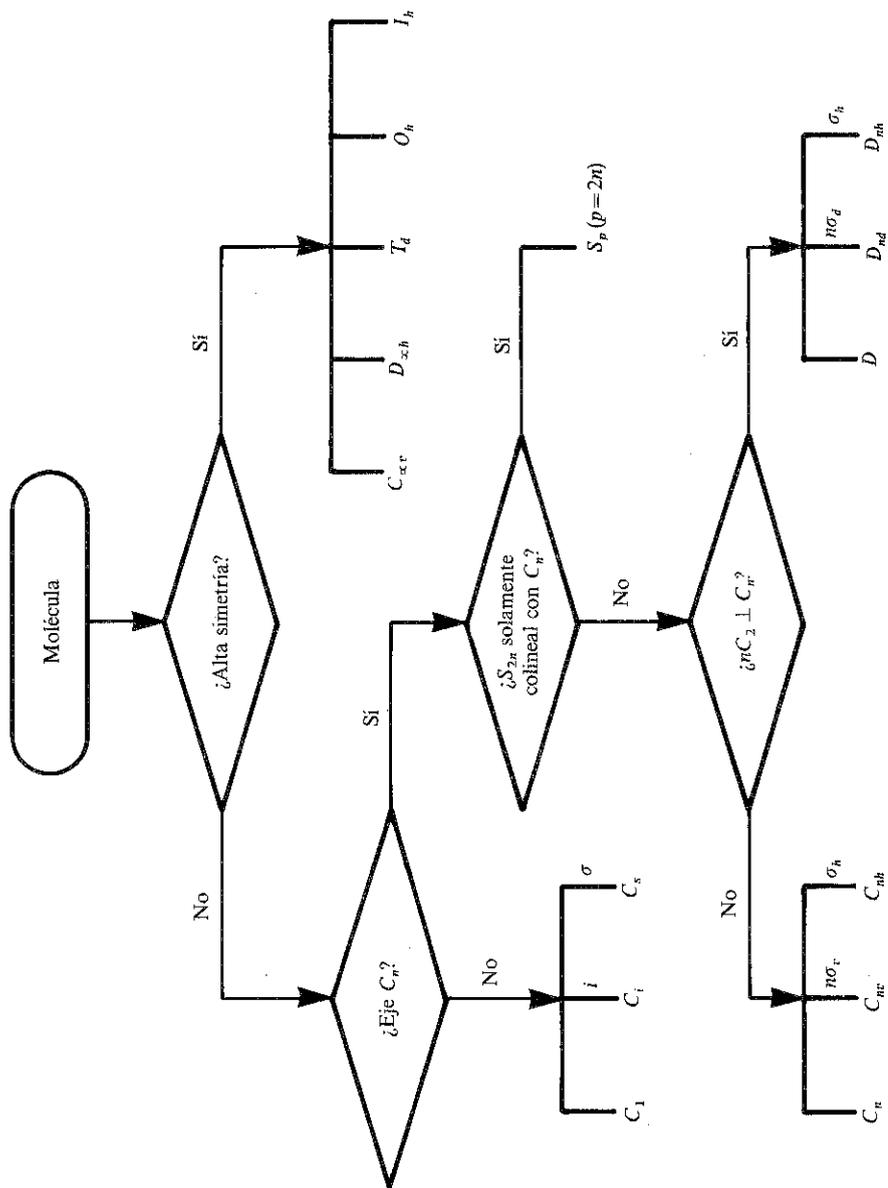


Figura 16.—Organigrama para determinar el grupo puntual de una molécula.

según que no existan planos de simetría, existan planos σ_v o bien σ_h , respectivamente.

5. Si hay n ejes C_2 perpendiculares a C_n , el grupo es D_n , D_{nd} o D_{nh} . D_n si no hay planos de simetría; D_{nd} si hay n planos σ_d que biseccionan los ángulos entre los ejes C_2 y D_{nh} si hay un plano σ_h .

El grupo puntual de un cristal que no contiene ejes helicoidales ni planos con deslizamiento, *cristal simórfico*, se puede determinar de la misma forma que en las moléculas.

En los *cristales no simórficos* el procedimiento es parecido. Se determinan todas las operaciones de simetría (puntuales, de rotación helicoidal y de reflexión con deslizamiento). Se suponen todos los desplazamientos iguales a cero. Lo que queda son sólo operaciones de simetría puntual. El grupo puntual del cristal no simórfico es, por tanto, el grupo que resulta al hacer de forma arbitraria que todos los desplazamientos sean iguales a cero.

5. SIMETRÍA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Muchas propiedades fisicoquímicas de las moléculas y cristales están íntimamente relacionadas con la simetría de estos sistemas. Así por ejemplo, el momento de dipolo eléctrico permanente, la polarizabilidad, los efectos de sustitución isotópica, las propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas, la actividad óptica y en general los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y la materia dependen en gran medida de la simetría del sistema o especie química considerada.

Aunque para un estudio riguroso de las implicaciones de la simetría en muchas propiedades fisicoquímicas es necesario aplicar, como veremos más adelante, la denominada *teoría de la representación*, vamos a considerar algunas propiedades que pueden deducirse directamente a partir del análisis de la simetría molecular.

5.1. Momento de dipolo eléctrico permanente

Empleando argumentos de simetría podemos determinar rápidamente si una molécula tiene momento dipolar permanente, y en muchos casos su dirección. Las operaciones de simetría de una molécula, por definición,

deben dejar invariante esta propiedad molecular (no deben alterar su distribución de carga eléctrica). La única manera de que el vector momento dipolar sea invariante frente a todas las operaciones de simetría de la molécula, es que esté contenido en todos sus elementos de simetría.

Si una molécula tiene un eje de rotación C_n , el momento dipolar debe tener la misma dirección que el eje; si tiene dos o más ejes que no coinciden la molécula no tiene momento dipolar (para estar contenido en los dos o más ejes debería estarlo en su intersección, un punto, es decir, sería un vector de módulo cero), lo mismo sucede en moléculas centrosimétricas.

Cuando existe un plano de simetría, σ , el momento dipolar debe estar en dicho plano y si hay varios en su intersección. En las moléculas de simetría C_s , el momento dipolar está sobre el plano de simetría aunque su dirección dentro del mismo no pueda establecerse empleando argumentos de simetría, sin embargo en las moléculas con simetría C_{nv} el momento dipolar se sitúa inequívocamente sobre el eje C_n .

Podríamos concluir, en general, que para que una molécula tenga momento dipolar permanente debe pertenecer a alguno de los siguientes grupos puntuales: C_1 , C_s , C_n o C_{nv} . Evidentemente para moléculas pertenecientes al grupo C_1 no podemos emplear argumentos de simetría para predecir la dirección del momento dipolar.

Todas estas conclusiones se establecen sobre la base de que las moléculas son rígidas, hipótesis que no es estrictamente cierta ya que con frecuencia se producen deformaciones o perturbaciones de la molécula supuestamente rígida. Por ejemplo, en la molécula de metano, que no debería tener momento dipolar permanente, se ha medido (Ref. 6) un pequeñísimo momento de módulo 10^{-5} a $10^{-6} D$ (como valor de referencia el momento dipolar de la molécula de HCl es de $1,08 D$). Este pequeño momento dipolar es debido a efectos de distorsión centrífuga, es decir, deformaciones de la simetría molecular producidas por la rotación de la molécula.

5.2. Actividad óptica

Una sustancia ópticamente activa hace girar el plano de polarización de la luz plano-polarizada que pasa a través de ella. Un criterio clásico (regla de Pasteur) para decidir si una molécula puede ser ópticamente activa consiste en observar si la molécula es superponible con su imagen especular. Si es superponible no es ópticamente activa y si no lo es puede

ser ópticamente activa. Por ejemplo, la figura 17.a muestra que la molécula de bromoclorofluormetano no es superponible con su imagen especular y, por lo tanto, no puede tener actividad óptica, pero la figura 17.b muestra que la molécula de bromoclorometano puede ser ópticamente activa.

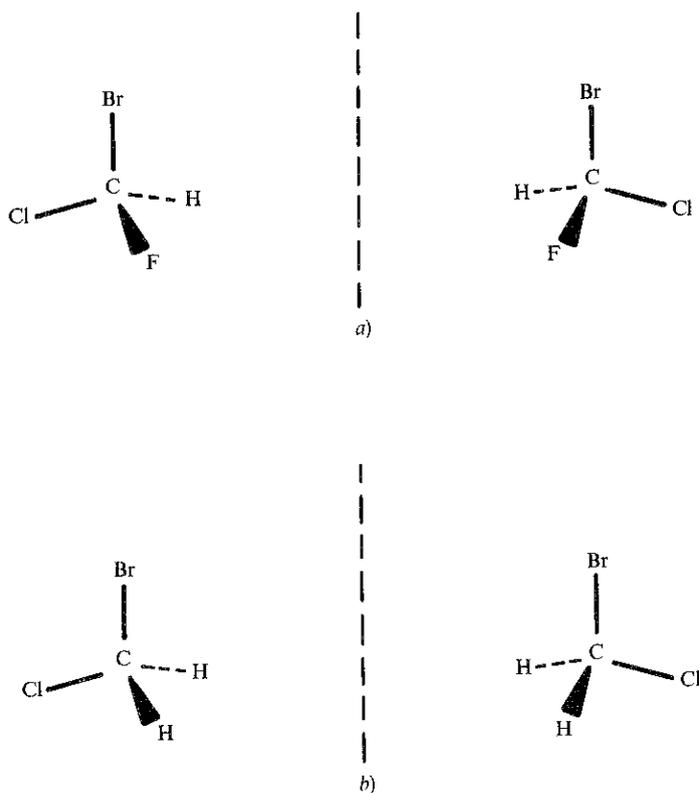


Figura 17

Una molécula como la representada en la figura 17.a, en la que los cuatro átomos unidos al átomo de carbono son diferentes, se dice que tiene un *átomo de carbono asimétrico*. La existencia de átomos de carbono asimétricos en moléculas orgánicas simples es un criterio también muy usado para predecir la existencia de actividad óptica en este tipo de moléculas.

La comprobación de la superponibilidad se realiza fácilmente por inspección visual cuando se trata de moléculas sencillas, pero cuando son

moléculas complicadas esta comprobación es difícil. Por otro lado existen gran cantidad de moléculas sin átomos de carbono y que presentan actividad óptica o *quiralidad*. El concepto de carbonos activos se introdujo porque se pensaba que la actividad óptica era consecuencia de una asimetría atómica. Sin embargo, la molécula es ópticamente activa debido a una asimetría conformacional. Estudios teóricos han demostrado que la rotación del plano de polarización se origina por enlaces activos no por centros asimétricos.

Aunque en un tema posterior veremos con mayor detalle las reglas que determinan cuando una transición entre estados electrónicos moleculares puede dar lugar a fenómenos de quiralidad, la consideración de la simetría de una molécula conduce a un criterio muy simple y general que indica si una molécula dada puede tener actividad óptica. El que una molécula sea o no superponible con su imagen especular es claramente una cuestión de simetría. Una molécula que tenga un eje de rotación impropio S_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) es siempre superponible con su imagen especular. Efectivamente, la operación S_n consta de dos partes como hemos visto: una rotación y una reflexión. Como la reflexión crea una imagen especular, la operación S_n es equivalente a una rotación en el espacio de la imagen especular. Por definición, una molécula con un eje S_n se transforma de manera que coincide con sí misma por la operación S_n , por lo tanto, su imagen especular después de la rotación será superponible. El criterio más general y sencillo para decidir si una molécula puede tener actividad óptica puede enunciarse así: *Una molécula puede ser ópticamente activa si no tiene ningún eje de rotación impropio S_n ($n = 1, 2, 3, \dots$); si tiene algún eje S_n , no puede tener actividad óptica.* El problema de determinar si una molécula puede o no ser ópticamente activa se limita a observar si tiene algún eje S_n . Hay que recordar que $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$, es decir, una molécula que tenga un plano o un centro de simetría no puede ser ópticamente activa. Por ejemplo, la molécula de la figura 17.b, tiene un plano de simetría y, por tanto, no puede ser ópticamente activa. La molécula de peróxido de hidrógeno que no contiene ningún átomo de carbono (Fig. 1.d) tiene un único elemento de simetría, un eje C_2 , y por consiguiente puede tener actividad óptica. Sin embargo, la molécula del derivado tetrafluorado del espirobiclopentano representada en la figura 4, no tiene ningún plano ni centro de simetría pero no puede ser ópticamente activa por tener un eje S_4 . Otro ejemplo interesante es el de la molécula de heliceno de la figura 18. Esta molécula con estructura de hélice no tiene ningún átomo de carbono asimétrico o *activo*, sin embargo puede ser ópticamente activa ya que su único elemento de simetría es un eje C_3 .

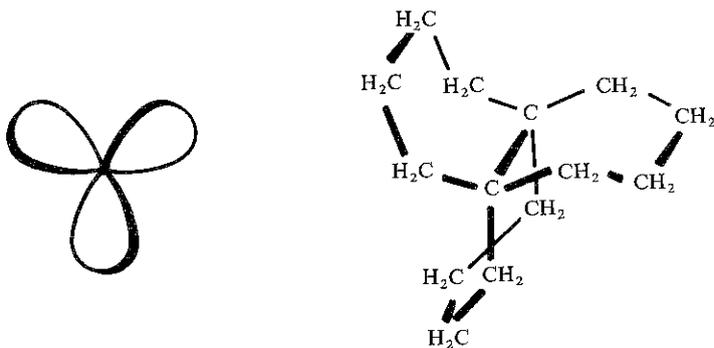


Figura 18

Según vemos, las moléculas ópticamente activas no tienen que ser necesariamente asimétricas, sino que pueden tener uno o más ejes C_n . Por ello, las moléculas ópticamente activas se suelen llamar *disimétricas* (sus únicos elementos de simetría son uno o más ejes C_n , $n = 1, 2, 3, \dots$) que es una denominación más general que la de asimétricas. Las moléculas asimétricas son un caso particular de las moléculas disimétricas. Por extensión del término se dice que un objeto es disimétrico cuando no es superponible con su imagen especular.

5.3. Equivalencia química e isómeros

Hemos indicado anteriormente que en un sistema dado se denominan átomos equivalentes por simetría a aquellos que pueden transformarse entre sí mediante cualquier operación de simetría del sistema. Vamos a ver ahora que el concepto de equivalencia química corresponde a un caso particular de equivalencia por simetría.

En las moléculas de metano, etano, benceno y etileno todos los átomos de hidrógeno son *químicamente equivalentes* y en cada una de estas moléculas todos los átomos de hidrógeno forman un único conjunto de átomos equivalentes. En la molécula de propano, sin embargo, hay seis hidrógenos metílicos equivalentes, que forman un conjunto y dos hidrógenos metilénicos, que constituyen un segundo conjunto. ¿De qué forma puede demostrarse que los átomos de uno de estos conjuntos son químicamente equivalentes? La respuesta a esta pregunta proporciona un concepto más preciso de equivalencia química, basado en la condición de

sustitución. Los átomos de hidrógeno de uno de estos conjuntos son químicamente equivalentes cuando la sustitución de uno de ellos por otro átomo A da lugar a una molécula idéntica a la que se obtiene sustituyendo por A cualquier otro átomo de hidrógeno del conjunto. Los resultados de esta comprobación se pueden predecir por consideraciones de simetría. Por ejemplo, en la molécula de metano (Fig. 19) el eje C_3 que pasa por H_1 hace que los átomos H_2 , H_3 y H_4 sean equivalentes (se transforman entre sí mediante las operaciones C_3 y C_3^2). El eje C_3 que pasa por H_2 hace que H_1 , H_3 y H_4 sean equivalentes. Puesto que un átomo de hidrógeno dado, por ejemplo H_1 , puede ser llevado a los lugares ocupados por los otros átomos de hidrógeno mediante operaciones C_3 , todos los átomos de hidrógeno son equivalentes. Por ello, sólo existe un clorometano (un único isómero monosustituido). Análogamente, sólo hay un producto monosustituido en los casos del etano, benceno y etileno. Como vemos las consideraciones de simetría molecular permiten deducir fácilmente el número de isómeros por sustitución de una molécula dada.

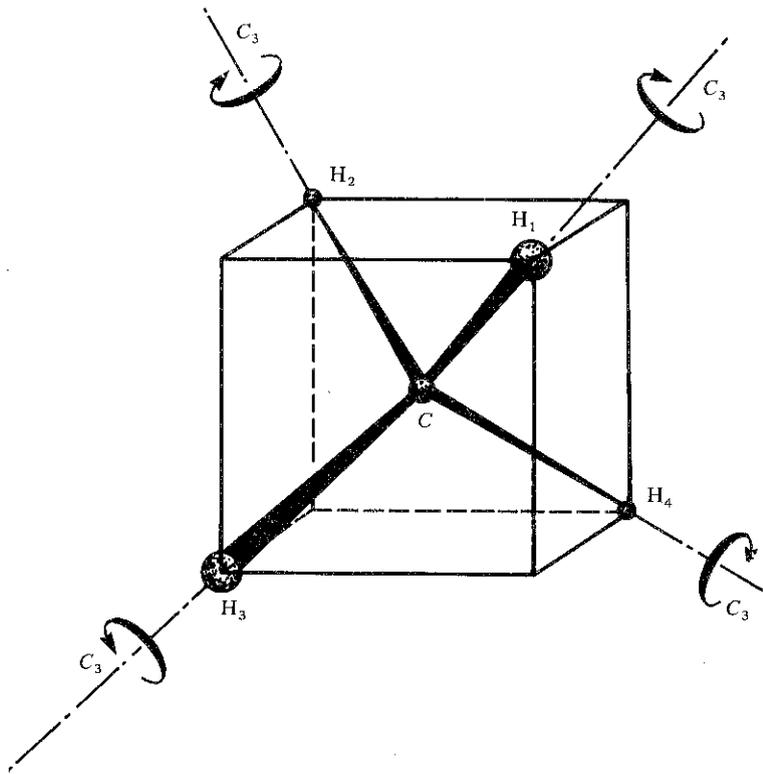


Figura 19.—Molécula de metano. Se han numerado los átomos de hidrógeno para observar cómo actúan las operaciones de simetría.

Podemos establecer la siguiente conclusión: Si una molécula tiene un eje C_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) los átomos intercambiados por operaciones C_n^m son químicamente equivalentes y la sustitución de cualquiera de estos átomos equivalentes conduce a un solo compuesto.

Examinemos ahora la situación cuando se intercambian átomos similares por reflexión en un plano de simetría. Consideremos la molécula RCH_2R' (Fig. 20.a); esta molécula no tiene ejes C_n , $n > 1$, pero tiene un plano de simetría que bisecciona el ángulo H_1CH_2 . La reflexión en dicho plano intercambia H_1 por H_2 . Si utilizamos la sustitución por otro átomo para comprobar la equivalencia, vemos que la sustitución de H_1 por otro átomo, por ejemplo un átomo de cloro (Fig. 20.b), da lugar al *enantiomorfo* o *enantiómero* (imagen especular) del compuesto obtenido por sustitución de H_2 por un átomo de cloro (Fig. 20.c). En esta situación los átomos de hidrógeno de la configuración que se muestra en la figura 20.a tienen una relación especial entre ellos, se dice que son *pseudoequivalentes* o *enantiotópicos*.

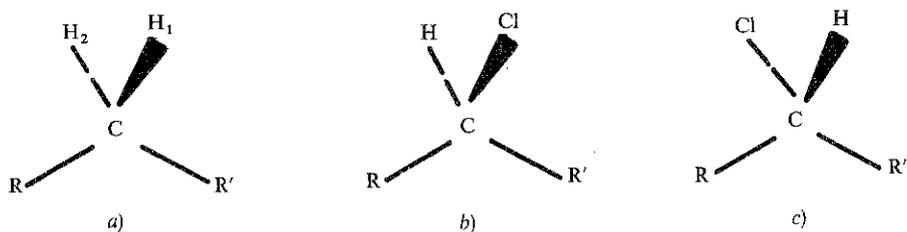
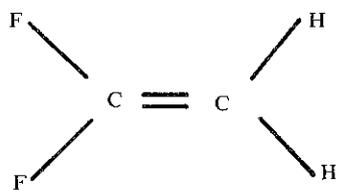


Figura 20

Evidentemente los átomos enantiotópicos no son químicamente equivalentes pues la sustitución de uno de ellos por otro átomo da origen a dos isómeros ópticos, también llamados enantiómeros o enantiomorfos.

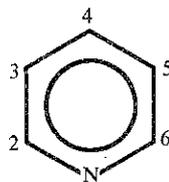
Otro concepto relacionado con el de átomos equivalentes por simetría es el de núcleos magnéticamente equivalentes, que se emplea en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Núcleos magnéticamente equivalentes son aquellos que dan origen a una sola señal RMN. Al estudiar esta técnica espectroscópica se demuestra que esta situación se presenta cuando los núcleos tienen el mismo desplazamiento químico y la misma constante de acoplamiento spin-spin con cualquier otro núcleo que no tenga el mismo desplazamiento químico. Los núcleos de átomos simétricamente equivalentes tienen el mismo desplazamiento químico, es decir, cabría esperar que dieran lugar a una sola señal RMN. Sin embar-

go, la existencia de constantes de acoplamiento diferentes con otros núcleos puede hacer que aunque sean simétricamente equivalentes no sean magnéticamente equivalentes. Por ejemplo, en la molécula de 1,1-difluor-etileno (Fig. 21.a) los dos átomos del hidrógeno son simétricamente equivalentes, pero sus dos protones no son magnéticamente equivalentes porque las constantes de acoplamiento con los átomos de flúor en posiciones relativas *cis* y *trans* son diferentes. Lo mismo sucede en la molécula de piridina (Fig. 21.b). Aunque existen tres conjuntos de protones simétricamente equivalentes, pueden aparecer más de tres señales en el espectro RMN de la piridina porque las constantes de acoplamiento entre los protones son diferentes: $J_{23} \neq J_{36}$, $J_{25} \neq J_{56}$, etc. Sin embargo, en la molécula de etanol los tres protones metílicos no son simétricamente equivalentes, pero sí magnéticamente, porque la rotación alrededor del enlace carbono-carbono es muy rápida, más que la resolución temporal que es capaz de alcanzar esta técnica espectroscópica, y por tanto, lo que se observa es una conformación promedio a la que corresponde un mismo desplazamiento químico e iguales constantes de acoplamiento con otros núcleos para los tres protones metílicos. Una vez más se ponen de manifiesto las limitaciones de los modelos moleculares basados en estructuras rígidas.



$$J_{HF}^{cis} \neq J_{HF}^{trans}$$

a)



$$J_{23} \neq J_{36} ; J_{25} \neq J_{56} \dots$$

b)

Figura 21

Átomos simétricamente equivalentes en un sistema dado son aquellos que pueden transformarse entre sí mediante cualquier operación de simetría del sistema. Dos tipos de átomos simétricamente equivalentes de especial importancia son:

Átomos químicamente equivalentes: átomos que pueden intercambiarse mediante rotaciones propias C_n^m ($n > 1$).

Átomos enantiotópicos: átomos que pueden intercambiarse solamente mediante reflexiones en un plano de simetría.

Núcleos magnéticamente equivalentes en un sistema dado son aquellos que tienen el mismo desplazamiento químico y la misma constante de acoplamiento spin-spin con cualquier otro núcleo que no tenga el mismo desplazamiento químico.

Bibliografía

1. F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la Química*, págs. 65-67, Ed. Limusa, México, 1977.
2. M. TINKHAM: *Group Theory and Quantum Mechanics*, caps. 5, 6 y 7, McGraw-Hill, New York, 1964.
3. D. E. SANDS: *Introducción a la Cristalografía*, págs. 42-44, Ed. Reverté, Barcelona, 1974.
4. N. F. M. HENRY y K. LONSDALE (eds.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. 1, 2.^a ed., Kynock, Birmingham, UK, 1965.
5. Ref. 1, Apéndice I, págs. 407-412.
6. A. ROSENBERG, I. OZIER y A. K. KUDIAN: *J. Chem. Phys.*, **57**, 568, 1972.

Textos de apoyo

- Textos de las referencias 1 y 3.
- F. A. COTTON: *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley, Chichester, U.K., 1990.
- G. DAVIDSON: *Introducción a la teoría de grupos para químicos*, Ed. Reverté, Barcelona, 1979.
- M. M. ORCHIN y H. H. JAFFE: *Simetría, orbitales y espectros*, Ed. Bellaterra, Barcelona, 1975.
- R. L. FLURRY: *Symmetry Groups*, Prentice-Hall, USA, 1980.

Lecturas recomendadas

- D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, cap. 3, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- I. BERNAL, W. C. HAMILTON y J. S. RICCI: *Symmetry. A Stereoscopic Guide for Chemists*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1972.
- M. M. ORCHIN y H. H. JAFFE: *J. Chem. Educ.*, **47**, 372, 1970.
- F. C. PHILLIPS: *Introduction to Cristallography*, Longman, 1977.

ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Determinar el grupo de simetría puntual de una pelota de tenis teniendo en cuenta la estructura típica de su superficie.
2. Determinar el grupo de simetría puntual al que pertenece la molécula propuesta en la figura 22. En la conformación indicada los anillos aromáticos consecutivos forman ángulos diedros de 45° . Indicar los conjuntos de átomos de hidrógeno químicamente equivalentes (se han simbolizado mediante líneas los enlaces C—H).

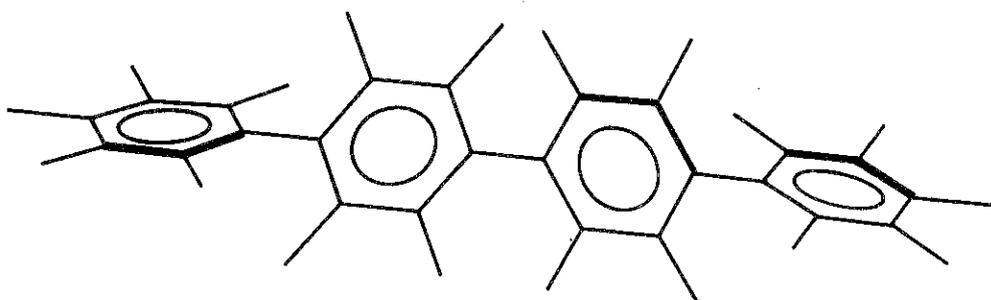


Figura 22



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Las operaciones de simetría del grupo C_{3h} son:

- a) I, C_3 y σ_h
- b) I, C_3, S_3 y σ_h
- c) I, C_3, C_3^2, S_3 y σ_h
- d) $I, C_3, C_3^2, S_3, S_3^5$ y σ_h
- e) $I, C_3, C_3^2, S_3, S_3^5, i$ y σ_h

2. Los elementos de simetría del grupo D_{3h} son:

- a) 1 eje ternario y 1 plano perpendicular a él, σ_h
- b) 1 eje ternario, 3 ejes binarios y 1 plano σ_h
- c) 1 eje ternario, 3 planos σ_v y 1 plano σ_h
- d) 1 eje ternario, 3 ejes binarios, 3 planos σ_v y 1 plano σ_h

3. En la Notación Internacional o de Hermann-Mauguin, el símbolo $\bar{6}$ representa al grupo puntual de simetría correspondiente en la notación de Schoenflies a:

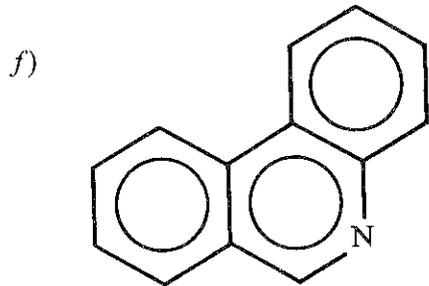
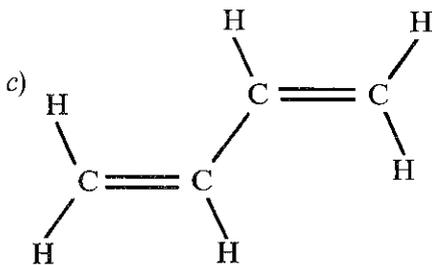
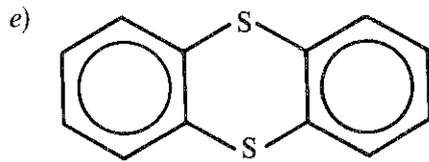
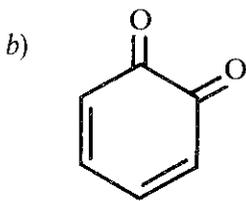
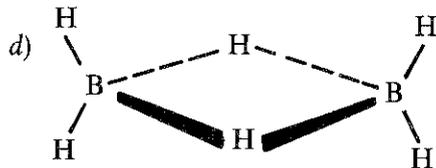
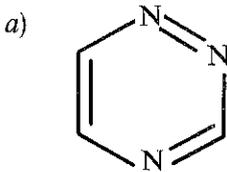
- a) C_6
- b) C_{3v}

- c) C_{3h}
 d) C_{6v}
 e) C_{6h}
4. Comprobar que el grupo D_{4h} se puede generar a partir del D_4 sin más que incorporar a este último grupo las operaciones que resultan de multiplicar sus operaciones (I , $2C_4$, $C_2(=C_4^2)$, $2C_2'$ y $2C_2''$) por la operación inversión, i . Esta propiedad suele indicarse mediante la expresión: $D_{4h} = D_4 \times i$.
5. ¿Pueden ser ópticamente activas las moléculas diatómicas? ¿Y las triatómicas? Justifique las respuestas.
6. Determinar los grupos de simetría puntual a los que pertenecen las siguientes conformaciones de la anilina, $C_6H_5NH_2$:
- El plano del grupo amino, NH_2 , es coplanario con el anillo bencénico.
 - El plano del grupo amino es perpendicular al del anillo bencénico.
 - Los dos hidrógenos del grupo amino por encima o debajo del plano del anillo bencénico.
 - Un hidrógeno del grupo amino por encima y el otro por debajo del plano del anillo bencénico, pero el plano que contiene al grupo NH_2 no contiene al eje del enlace C_6H_5-N .
7. En la molécula de propadieno (aleno) $H_2C=C=CH_2$, los dos planos que contienen a los grupos metileno ($=CH_2$) son perpendiculares entre sí. Teniendo en cuenta esta estructura indique los elementos de simetría, operaciones de simetría y grupo de simetría puntual de la molécula de propadieno.
 (Sugerencia: Haga un esquema inscribiendo la molécula en un paralelepípedo en el que los átomos de hidrógeno ocupen vértices alternos.)
8. Determinar el grupo de simetría puntual al que pertenecen las siguientes moléculas, indicando si tienen momento dipolar permanente y su dirección:

- a) Oxisulfuro de azufre, CSO, que es lineal
- b) Dióxido de carbono, CO₂, también lineal
- c) *trans*-SF₄Br₂, con estructura de bipirámide de base cuadrada
- d) SF₅Cl, estructura octaédrica
- e) POCl₃, estructura tetraédrica
- f) *cis*-1,4-diclorocicloheptano
- g) Octatetraeno, conformación en *bote o bañera*

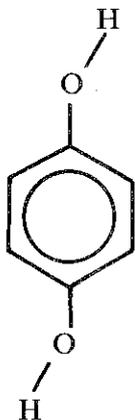


9. Determinar el grupo de simetría puntual al que pertenecen las siguientes moléculas indicando el número de conjuntos de átomos de hidrógeno químicamente equivalentes:

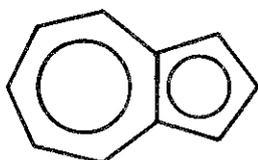


10. Determinar el grupo de simetría puntual al que pertenecen las siguientes moléculas indicando si pueden tener actividad óptica:

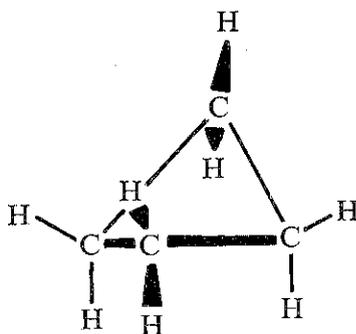
a) Hidroquinona, conformación plana



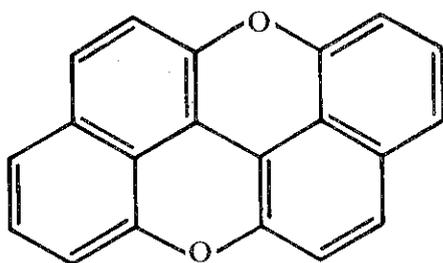
b) Azuleno



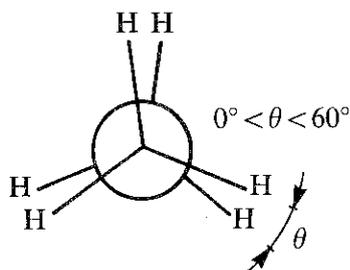
c) Ciclobutano



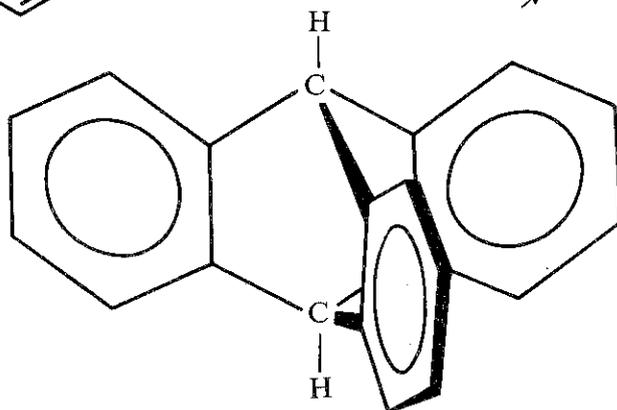
d) *peri*-xantenoxanteno (1,1-binaftileno,2:8',2:8-dióxido)



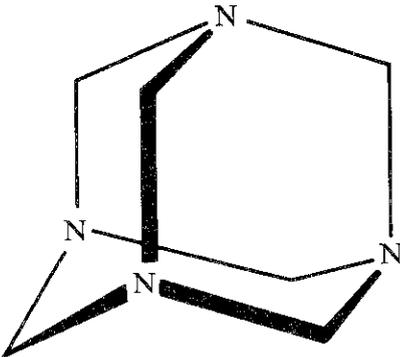
e) Conformación *sesgada* del etano



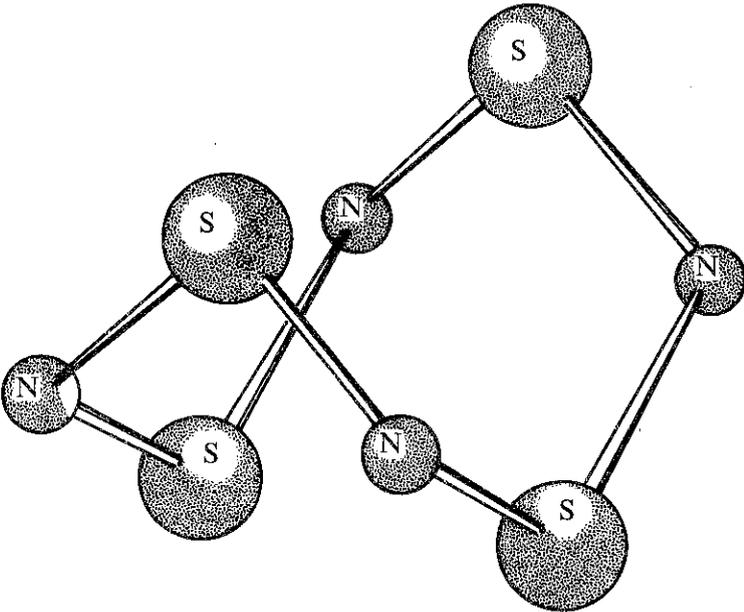
f) Tripticeno



g) Hexametilentetramina



h) N_4S_2





SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Respuesta correcta: *d*).
2. Respuesta correcta: *d*).
3. Respuesta correcta: *c*).
4. En la figura 23 se indica la orientación espacial de algunos elementos de simetría del grupo D_{4h}

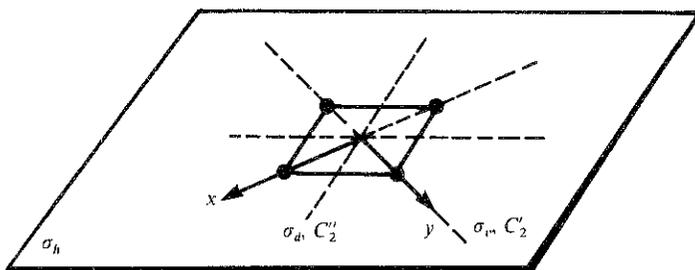


Figura 23

Con la ayuda de esta figura, o bien haciendo uso de proyecciones estereográficas es fácil obtener el resultado de los siguientes productos:

$$I \times i = i ; C_4 \times i = S_4^3 ; C_4^3 \times i = S_4 ; C_2 \times i = \sigma_h$$

$$C_2' \times i = \sigma_v \quad (2C_2' \xrightarrow{\times i} 2\sigma_v) ; C_2'' \times i = \sigma_d \quad (2C_2'' \xrightarrow{\times i} 2\sigma_d)$$

Si incorporamos a las operaciones del grupo D_4 las que acabamos de obtener se tienen todas las operaciones del grupo D_{4h}

$$D_{4h} : \{I, 2C_4, C_2(=C_4^2), 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$$

Por ello:

$$D_{4h} = D_4 \times i$$

5. Las moléculas diatómicas tienen infinitos planos de simetría ($\sigma = S_1$) que contienen al eje internuclear, por tanto no pueden ser ópticamente activas.

Las moléculas triatómicas tienen siempre al menos un plano de simetría (tres puntos no alineados determinan un plano y si están alineados existen infinitos planos que los contienen), por consiguiente tampoco pueden ser ópticamente activas.

6. a) C_{2v} ; b) C_{2v} ; c) C_s ; d) C_1

7. En la figura 24 se representa el esquema propuesto. Se advierte claramente en este esquema que la molécula de propadieno tiene tres ejes binarios perpendiculares entre sí, un eje de rotación impropia S_4 y los dos planos σ_d indicados en el enunciado. Las correspondientes operaciones de simetría son: $I, C_2, 2C_2', S_4, S_4^3$ y $2\sigma_d$. La molécula pertenece al grupo D_{2d} .

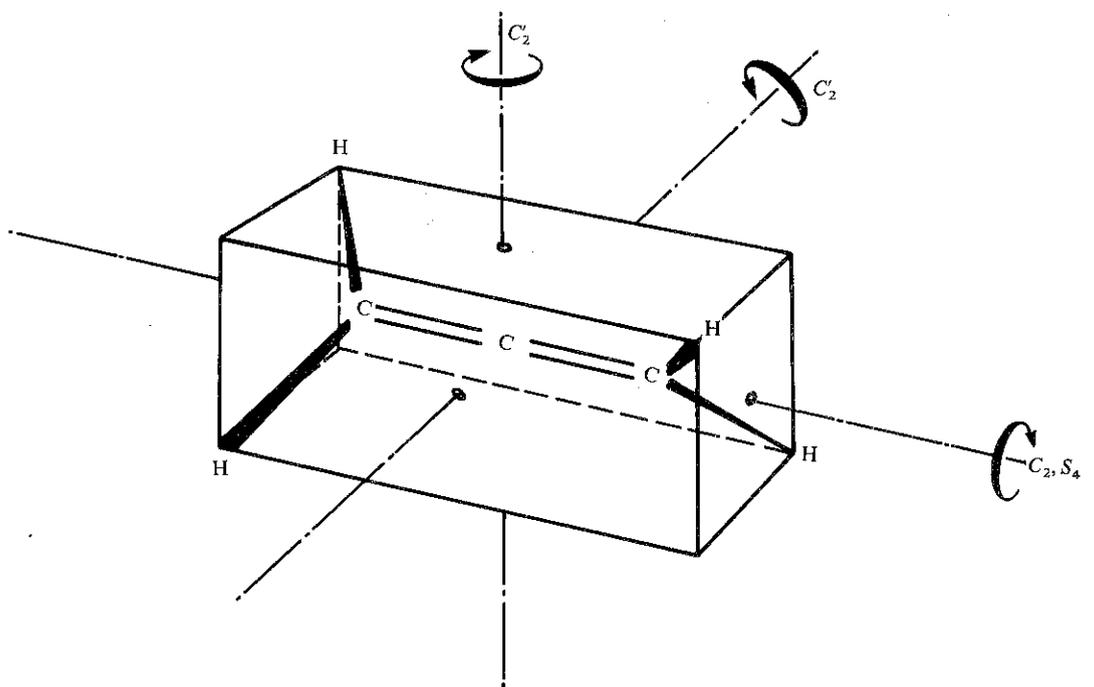
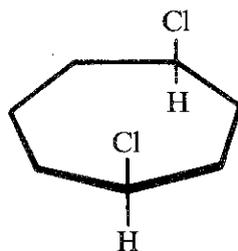


Figura 24

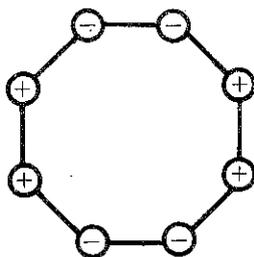
Inscribir las moléculas en poliedros o figuras regulares facilita considerablemente el análisis de su simetría. Este procedimiento ya se ha empleado al describir los grupos de alta simetría (Figs. 10, 11 y 19).

8. a) $C_{\infty v}$ tiene momento dipolar en la dirección del eje C_{∞} .
- b) $D_{\infty h}$ no tiene momento dipolar.
- c) D_{4h} no tiene momento dipolar.
- d) C_{5v} tiene momento dipolar en la dirección del eje C_5 que pasa por los núcleos de los átomos de cloro, azufre y uno de los de flúor.
- e) C_{3v} tiene momento dipolar según el eje C_3 que pasa por los núcleos de oxígeno y fósforo.
- f) C_s , su momento dipolar está en el plano de simetría de la molécula. Este plano es perpendicular al del anillo heptagonal y

pasa por uno de los vértices del heptágono y el punto medio del lado opuesto

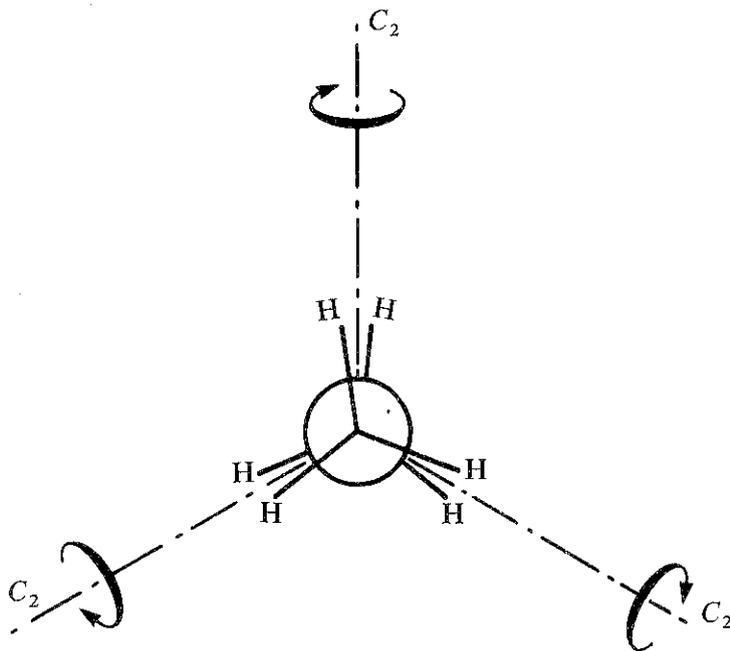


- g) Otra forma de facilitar la identificación de la simetría de una molécula consiste en utilizar proyecciones adecuadas de la misma. Este procedimiento se ha empleado en las figuras 7 del Tema 10 y 6 del presente; también podría haberse utilizado para la molécula anterior, y ahora vamos a utilizarla para la conformación en bote del ciclooctatetraeno. Los signos de la proyección indican claramente la existencia de dos planos de simetría perpendiculares y el correspondiente eje binario de su intersección. La molécula pertenece al grupo C_{2v} y tiene momento dipolar según el eje C_2 .



9. a) C_s ; 3 conjuntos, no tiene átomos de hidrógeno equivalentes.
 b) C_{2v} ; 2 conjuntos cada uno de ellos con 2 átomos de hidrógeno.
 c) C_{2h} ; 3 conjuntos con 2 átomos de hidrógeno cada uno.

- d) D_{2h} ; 2 conjuntos, uno con 2 y otro con 4 átomos de hidrógeno.
- e) D_{2h} ; 2 conjuntos, con 4 átomos de hidrógeno cada uno.
- f) C_s ; 9 conjuntos, no tiene átomos de hidrógeno equivalentes.
10. a) C_{2h} . No puede tener actividad óptica pues tiene un plano de simetría ($\sigma = S_1$) y un centro de simetría ($i = S_2$).
- b) C_{2v} . No ($\sigma = S_1$)
- c) C_{2v} . No
- d) C_{2h} . No
- e) Otro tipo de proyecciones muy útiles para ayudar a la identificación de la simetría de una molécula son las *proyecciones de Newman*, que se han venido utilizando en las figuras 6 del Tema 10 y 1.c y 1.d del presente. En este caso la proyección de Newman permite ver fácilmente la existencia de tres ejes binarios perpendiculares al eje que pasa por los núcleos de carbono (eje C_3). Estos tres ejes forman ángulos de 120° entre sí y su intersección es el punto medio del enlace C—C. La molécula de etano en la conformación sesgada pertenece al grupo D_3 y podría tener actividad óptica pues no posee ningún eje S_n ($n = 1, 2, 3, \dots$)



f) D_{3h} . No

g) La manera más fácil de identificar la simetría de esta molécula, así como la de adamantano (en lugar de átomos de nitrógeno tiene átomos de carbono) consiste en darse cuenta de que los cuatro átomos de nitrógeno tienen una disposición espacial tetraédrica. Inscribiendo un tetraedro en la figura del enunciado, cuyos vértices sean los átomos de nitrógeno, puede verificarse fácilmente que la molécula tiene todos los elementos de simetría del tetraedro, es decir pertenece al grupo T_d y evidentemente no podrá tener actividad óptica.

h) En este caso conviene inscribir la molécula en un cubo (Fig. 25); puede verse así que tiene todos los elementos de simetría correspondientes al grupo D_{2d} . La presencia de planos de simetría (S_1) y un eje S_4 indican que esta molécula no puede tener actividad óptica.

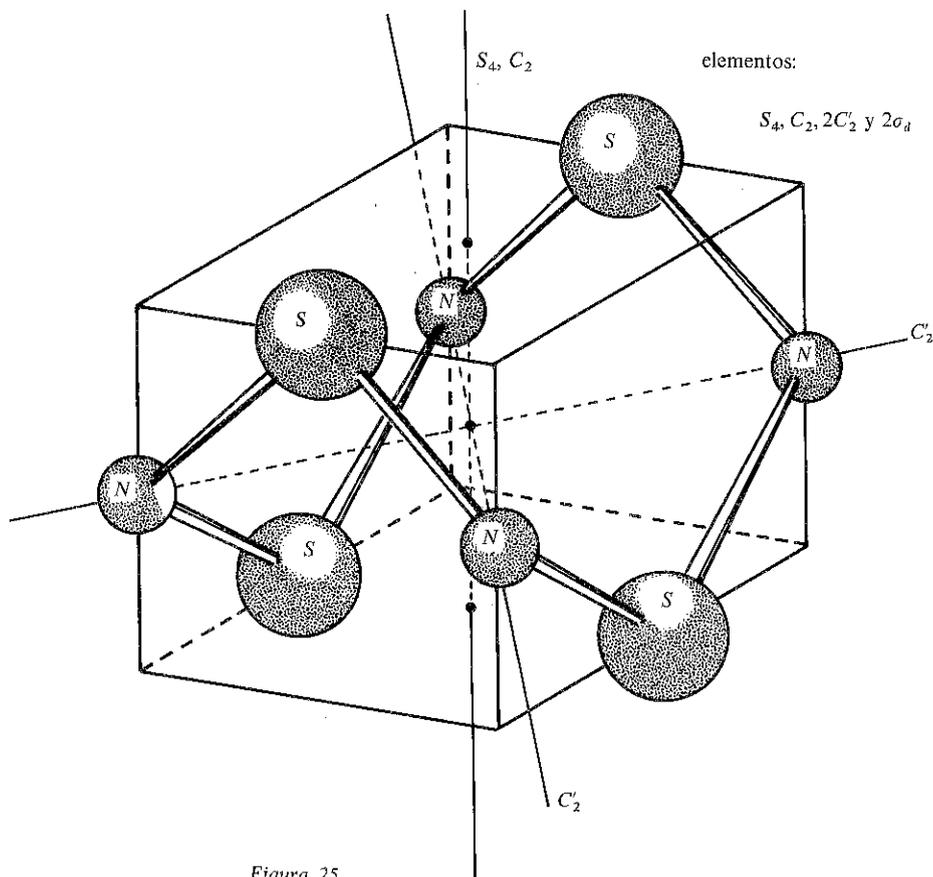


Figura 25

Tema 12

REPRESENTACIONES DE GRUPOS



ESQUEMA/RESUMEN

REPRESENTACIÓN DE UN GRUPO

- Definición. Homomorfismo con el grupo
- Isomorfismo. Representación fiel e infiel
- Representación matricial. Matrices cuadradas
- Dimensión de una representación

REPRESENTACIÓN MATRICIAL DE LOS OPERADORES DE SIMETRÍA

- Concepto de operador de simetría
- Base de una representación
- Representaciones monodimensionales
- Representaciones n -dimensionales ($n > 1$)
- Operadores unitarios

REPRESENTACIONES EQUIVALENTES Y NO EQUIVALENTES

- Representaciones equivalentes
- Representaciones no equivalentes
- Representaciones unitarias
- Carácter de una representación

REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES

- Suma directa de representaciones
- Representaciones reducibles
- Representaciones irreducibles (RI).
- Especies de simetría

OBJETIVOS

La mayoría de las aplicaciones de la simetría en Física y Química se basan en una parte de la teoría de grupos, denominada *teoría de la representación*, a la que vamos a dedicar este tema y el siguiente. El interés de la teoría de grupos para el estudio de sistemas fisicoquímicos tiene su origen principalmente en el hecho de que siempre puede encontrarse un conjunto de matrices cuadradas que se comportan de la misma forma que los elementos de los grupos de simetría, es decir, un conjunto de matrices homomorfo al grupo de operaciones de simetría. Los caracteres de estas matrices (suma de los elementos de la diagonal principal) son independientes del sistema de referencia empleado. Una vez determinado este grupo de matrices cuadradas, o sus caracteres, puede intervenir en la resolución de problemas relacionados con propiedades de simetría. La información contenida en estas matrices o números describe el comportamiento de las funciones de onda, modos de vibración, componentes del momento de dipolo eléctrico, de dipolo magnético, del tensor de polarizabilidad, etc., de una molécula o cristal, y en general de una base de funciones o vectores. El conjunto de matrices cuadradas o números (representaciones) se trata en el presente tema y sus caracteres se estudiarán con más detenimiento en el siguiente.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con el estudio de este tema son:

1. Aprender los conceptos de representación de un grupo y carácter de una representación.

2. Construir con facilidad representaciones de los grupos de simetría sobre bases diferentes y/o determinar con rapidez los correspondientes caracteres.
3. Entender claramente el significado de los distintos tipos de representaciones: equivalentes, no equivalentes, reducibles e irreducibles; así como las posibles relaciones o transformaciones entre ellas.

El tercer objetivo es de crucial importancia en las aplicaciones de la teoría de grupos, a algunas de las cuales se dedican los temas que siguen. Un alumno que no entienda bien los conceptos implicados en este objetivo puede tener graves dificultades en dichos temas. Es aconsejable, por tanto, dedicar a estos conceptos toda la atención y estudio necesarios.

Tanto en este tema como en los siguientes se van a utilizar procedimientos matemáticos de cálculo matricial, álgebra de operadores, espacios vectoriales y espacios funcionales. Se supone que el alumno ha adquirido los conocimientos necesarios sobre estos procedimientos en cursos previos de matemáticas. No obstante, en el Apéndice se hace un resumen de las definiciones y propiedades que tienen mayor interés en relación con los temas que se van a desarrollar.

1. REPRESENTACION DE UN GRUPO

Una *representación* de un grupo dado, G , se define generalmente como un conjunto, Γ , de elementos que satisfacen dos condiciones:

1. Cada elemento del grupo, G , puede asociarse con algún elemento del conjunto, Γ .
2. La tabla de multiplicación de los elementos del conjunto, Γ , es equivalente a la tabla del grupo G .

La segunda condición puede expresarse también así: Si dos elementos cualquiera del grupo G , según su tabla de multiplicación, dan como resultado

$$AB = F \quad ; \quad A, B, F \in G$$

y estos elementos corresponden o están asociados a los elementos del conjunto Γ siguientes

$$A \rightarrow \Gamma(A) \quad ; \quad B \rightarrow \Gamma(B) \quad ; \quad F \rightarrow \Gamma(F)$$

en la tabla del conjunto Γ debe aparecer

$$\Gamma(A)\Gamma(B) = \Gamma(F)$$

De forma resumida la equivalencia de las tablas de multiplicación de G y Γ se puede indicar así:

$$\Gamma(AB) = \Gamma(A)\Gamma(B)$$

Es decir, el resultado de multiplicar dos elementos cualesquiera de G es un elemento de G que corresponde a uno de Γ tal que es igual al producto de los elementos de Γ correspondientes a los elementos de G que se han multiplicado.

De la definición anterior se puede concluir que *una representación de un grupo dado es a su vez otro grupo matemático homomorfo del grupo considerado.*

Si a cada elemento del grupo le corresponde uno de la representación y a cada elemento de la representación le corresponde uno del grupo, la representación es un grupo matemático isomorfo del grupo considerado y se suele denominar *representación fiel*. Por otro lado, si a más de un elemento del grupo le corresponde el mismo elemento de la representación, ésta se denomina *infiel* o *no fiel*. Los elementos del grupo que corresponden al mismo elemento de la representación forman un subgrupo invariante.

En general, los elementos de una representación pueden ser números, matrices, vectores, funciones, etc. Pero para las representaciones de los grupos de simetría suelen usarse matrices. Se dice, por ello, que son *representaciones matriciales*. El número de filas y columnas de las matrices de una representación es la *dimensión de la representación*. Naturalmente, en este tipo de representaciones se incluyen las formadas por matrices de dimensión 1×1 , es decir, por números. El conjunto de números formaría, en este caso, una *representación monodimensional* del grupo.

La ley de combinación que se establece entre los elementos de una representación matricial de un grupo de simetría es el producto ordinario de matrices con todas sus propiedades que ya se han estudiado en los cursos de Matemáticas. Por esta razón, la única condición que se impone a los elementos de las representaciones matriciales de los grupos de simetría es que sean *matrices cuadradas* (su número de filas es igual al número de columnas). De esta manera puede definirse adecuadamente el producto de matrices y construirse la correspondiente tabla de multiplicación. Al introducir las representaciones matriciales de un grupo de simetría, lo que se está haciendo, en definitiva, es sustituir la *geometría* o relaciones espaciales de las operaciones de simetría por el *álgebra* matricial.

En el apartado siguiente vamos a ver cómo pueden obtenerse representaciones matriciales de un grupo de simetría puntual.

2. REPRESENTACION MATRICIAL DE LOS OPERADORES DE SIMETRIA

Las operaciones de simetría actúan, como hemos visto anteriormente, sobre entes físicos (núcleos, electrones, átomos, partes de un cuerpo, ...) realizando transformaciones geométricas en el espacio tridimensional: rotaciones, reflexiones, inversiones, etc. Por ello puede considerarse también que se aplican sobre puntos o vectores de posición de este espacio.

Si una operación de simetría R transforma un punto P del espacio, de coordenadas (x, y, z) y vector de posición \mathbf{v} , en otro P' , de coordenadas (x', y', z') y vector de posición \mathbf{v}' (ver, por ejemplo, la figura 10.b del Tema 10), el resultado de esta operación puede expresarse así:

$$R(x, y, z) = (x', y', z') \quad \text{o bien} \quad R\mathbf{v} = \mathbf{v}' \quad [12.1]$$

y por tanto:

$$R^{-1}(x', y', z') = (x, y, z) \quad \text{o bien} \quad R^{-1}\mathbf{v}' = \mathbf{v} \quad [12.2]$$

Sin embargo, para poder describir con el formalismo matemático adecuado el efecto de las operaciones de simetría sobre funciones de posición se introduce el concepto de *operador de simetría*. Supongamos una función de posición f definida en el espacio tridimensional; en otras palabras, la función f asigna a cada punto P de coordenadas (x, y, z) el valor numérico $f(x, y, z)$ o $f(\mathbf{v})$. Siguiendo el criterio de Wigner (Ref. 1, pág. 105, fórmulas [11.18a] y [11.19]) se define el operador de simetría \hat{R} asociado a la operación R diciendo que $\hat{R}f$ es una nueva función cuyo valor en P' es el mismo que tenía la función f en P :

$$\begin{aligned} \hat{R}f(x', y', z') &= f(x, y, z) \\ \hat{R}f(\mathbf{v}') &= f(\mathbf{v}) \\ \hat{R}f(R\mathbf{v}) &= f(\mathbf{v}) \end{aligned} \quad [12.3]$$

y análogamente:

$$\hat{R}f(\mathbf{v}) = f(R^{-1}\mathbf{v}) \quad [12.4]$$

donde el punto P se transforma en P' , o bien \mathbf{v} en \mathbf{v}' , mediante la operación R . Dicho de otra forma, \hat{R} modifica la forma funcional de $f(\mathbf{v})$ de manera que elimina el efecto que introduce el cambio de variable $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'$, es decir, la operación R .

En el apartado 2 del Tema 10 vimos que la operación C_{4z} (Fig. 10 de dicho tema) produce el cambio de variable: $x' = y$, $y' = -x$, $z' = z$. Es decir, $C_{4z}(x, y, z) = (y, -x, z)$. Según la definición [12.4], el correspondiente operador \hat{C}_{4z} actuando sobre una función $f(x, y, z)$ la transformará así:

$$\hat{C}_{4z}f(x, y, z) = \hat{C}_{4z}f(\mathbf{v}) = f(C_{4z}^{-1}\mathbf{v}) = f(-y, x, z)$$

El contorno de esta función ha rotado en sentido contrario al del vector de posición \mathbf{v} .

Los operadores de simetría se aplican en espacios funcionales y verifican como las operaciones de simetría, igualdades [10.5] y [10.6], las condiciones de linealidad:

$$\hat{P}(af) = aPf \quad [12.5]$$

$$\hat{P}(f + g) = \hat{P}f + \hat{P}g \quad [12.6]$$

donde f y g son dos funciones de posición y a una constante. El producto de dos operadores de simetría, en general no conmutativo, se define de manera análoga al producto de operaciones de simetría que tratamos en el apartado 2 del Tema 10, expresión [10.4]. Respecto de este producto, los operadores de simetría tienen estructura de grupo homomorfo al grupo de operaciones de simetría correspondiente, y al ser aplicados sobre una función dada se obtiene otra función del mismo espacio funcional (condición de cierre). Cada operador de simetría se define respecto de un espacio funcional concreto (por ejemplo, las funciones de onda correspondientes a un determinado valor propio de la energía), donde verifica la condición de cierre del grupo (Ref. 2). En algunos manuales a estos operadores se les denomina también *operadores de transformación*, designándolos por \mathbf{O}_R o P_R .

Para simplificar el formalismo matemático de las representaciones, vamos a utilizar también el símbolo \hat{R} como notación de las operaciones de simetría cuando actúan sobre coordenadas o en espacios vectoriales. La distinción de los conceptos de operación y operador de simetría reside básicamente en si se aplican a coordenadas y vectores, o bien sobre funciones, respectivamente. Hecha esta matización, en adelante hablaremos en general de representaciones de «operadores» de simetría.

A continuación mostraremos que los elementos de una representación matricial de un grupo de simetría son matrices que se asocian o relacionan con cada uno de estos operadores. ¿Cómo podemos asociar o «representar» cada uno de los operadores de simetría mediante matrices?

2.1. Base de una representación

Para responder a la pregunta formulada anteriormente vamos a considerar el efecto de los operadores de simetría sobre un conjunto de entes matemáticos: coordenadas de un punto, vectores o funciones definidos en el espacio tridimensional.

Un conjunto, como el indicado, formado por coordenadas, vectores o funciones linealmente independientes $\{\phi_i\}$, cada uno de los cuales se transforma bajo la acción de cada operador de simetría, \hat{R} , de un grupo G en una combinación lineal de dichos elementos:

$$\hat{R}\phi_j = \sum_i C_{ji}\phi_i$$

constituye una *base para una representación* del grupo de simetría G . A partir de una base dada y considerando el efecto de los operadores de simetría sobre cada uno de sus elementos es posible construir una representación matricial del grupo de simetría.

Aunque no es preceptivo, en la construcción de representaciones se suelen utilizar *bases ortonormales*, es decir, sistemas de coordenadas, vectores o funciones que tienen la propiedad:

$$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}$$

donde el primer miembro es el producto escalar de dos elementos cualesquiera de la base y el segundo es el conocido delta de Kronecker.

Para un sistema de coordenadas cartesiano se trataría del producto escalar de dos vectores unitarios en las direcciones de los ejes. En un espacio vectorial dado, serían dos vectores linealmente independientes (u ortogonales) y normalizados. Si tuviesen componentes complejas, habría que multiplicar un vector por el conjugado del otro. Finalmente, en un espacio funcional el producto escalar o interno sería la integral

$$(\phi_i, \phi_j) \equiv \int \phi_i^* \phi_j d\tau \equiv \langle \phi_i | \phi_j \rangle \equiv \langle i | j \rangle = \delta_{ij}$$

extendida a todo el espacio en el que se definen dichas funciones.

2.2. Representaciones monodimensionales

La molécula de *trans*-difluoroetileno pertenece al grupo C_{2h} . Imaginemos una traslación de la molécula según el eje z , T_z representada en la figura 1 mediante un vector que actúa sobre su centro de masas. Tomemos este vector como base (en este caso monodimensional) y apliquemos sobre él los operadores de simetría del grupo C_{2h} :

$$\hat{I}T_z = (+1)T_z \quad ; \quad \hat{C}_2T_z = (+1)T_z \quad ; \quad \hat{\sigma}_hT_z = (-1)T_z \quad ; \quad \hat{R}_zT_z = (-1)T_z$$

[12.7]

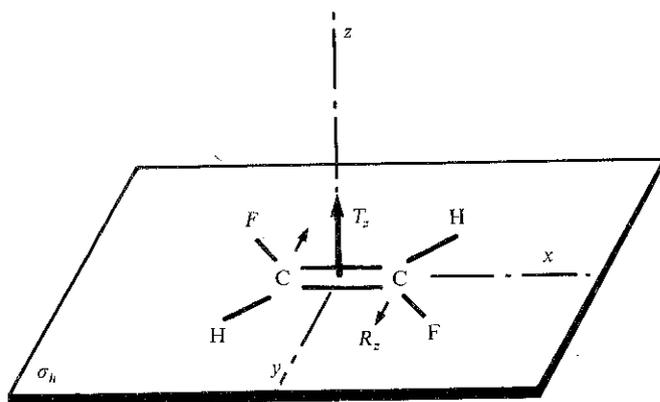


Figura 1

asociemos a cada operador de simetría el correspondiente número entre paréntesis de las expresiones [12.7]:

$$\hat{I} \rightarrow +1 \quad , \quad \hat{C}_2 \rightarrow +1 \quad , \quad \hat{i} \rightarrow -1 \quad , \quad \hat{\sigma}_h \rightarrow -1$$

El conjunto de números $\Gamma_1 = \{1, 1, -1, -1\}$ y la ley de combinación definida por la multiplicación de números enteros da lugar a una tabla de multiplicación equivalente a la del grupo C_{2h} :

	1	1	-1	-1	C_{2h}	I	C_2	i	σ_h
1	1	1	-1	-1	I	I	C_2	i	σ_h
1	1	1	-1	-1	C_2	C_2	I	σ_h	i
-1	-1	-1	1	1	i	i	σ_h	I	C_2
-1	-1	-1	1	1	σ_h	σ_h	i	C_2	I

es decir, forma un grupo homomorfo del grupo C_{2h} y constituye una representación monodimensional de dicho grupo. La misma representación se habría obtenido utilizando como base la coordenada z de un punto o el eje Z .

Tomando como base monodimensional una traslación T_x o bien T_y , la coordenada x o la y habríamos obtenido en los cuatro casos la misma representación:

$$\Gamma_2 = \{1, -1, -1, 1\} \quad [12.8]$$

$(\hat{I}) \quad (\hat{C}_2) \quad (\hat{i}) \quad (\hat{\sigma}_h)$

Elijamos ahora como base la función xz :

$$\begin{aligned} \hat{I}(xz) &= (+1)xz \\ \hat{C}_2(xz) &= (-x)z = (-1)xz \\ \hat{i}(xz) &= (-x)(-z) = (+1)xz \\ \hat{\sigma}_h(xz) &= x(-z) = (-1)xz \end{aligned}$$

la representación correspondiente es:

$$\Gamma_3 = \{1, -1, +1, -1\} \quad [12.9]$$

$(\hat{I}) \quad (\hat{C}_2) \quad (\hat{i}) \quad (\hat{\sigma}_h)$

A la vista de estos resultados se dice que la función xz , y por extensión la representación [12.9], es *simétrica* respecto de la inversión y *antisimétrica* respecto de las operaciones C_2 y σ_h .

Examinemos el efecto de los operadores de simetría sobre una rotación en torno al eje z , R_z , simbolizada en la figura 1 mediante un par de vectores en el plano σ_h actuando sobre la molécula. Puede verificarse que ninguno de los operadores de simetría del grupo C_{2h} altera este par, es decir, la rotación R_z es simétrica respecto de todas las operaciones de simetría del grupo. La representación que se obtiene es:

$$\Gamma_4 = \{1, 1, 1, 1\} \quad [12.10]$$

(\hat{I}) (\hat{C}_2) (\hat{i}) ($\hat{\sigma}_h$)

denominada generalmente *representación totalmente simétrica* del grupo C_{2h} .

Puede comprobarse, como hicimos para la representación Γ_1 que los grupos de números [12.8], [12.9] y [12.10] son homomorfos del grupo C_{2h} .

2.3. Representaciones n -dimensionales ($n > 1$)

Veamos ahora el efecto de los operadores de simetría del grupo C_{2h} sobre la base tridimensional formada por las coordenadas (x, y, z) de un punto, o bien las componentes (x, y, z) de un vector radial:

$$\begin{aligned} \hat{I}(x, y, z) &= (x, y, z) \\ \hat{C}_2(x, y, z) &= (-x, -y, z) \\ \hat{i}(x, y, z) &= (-x, -y, -z) \\ \hat{\sigma}_h(x, y, z) &= (x, y, -z) \end{aligned}$$

También puede expresarse este efecto en forma matricial, aplicando el producto ordinario de una matriz por un vector:

$$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\Gamma_5(\hat{I})$

$$\begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

$\Gamma_5(\hat{C}_2)$

$$\begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

$\Gamma_5(\hat{i})$

$$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}$$

$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$

Los elementos fuera de la diagonal principal son ceros y por eso no se han representado. Cada una de las matrices $\Gamma_5(\hat{R})$ representa a un operador de simetría según se indica en su parte inferior.

El conjunto de las cuatro matrices

$$\Gamma_5 = \{\Gamma_5(\hat{I}), \Gamma_5(\hat{C}_2), \Gamma_5(\hat{i}), \Gamma_5(\hat{\sigma}_h)\}$$

de dimensión 3×3 que acabamos de obtener, respecto de la multiplicación ordinaria de matrices, da lugar a una tabla de multiplicación equivalente a la del grupo C_{2h} :

	$\Gamma_5(\hat{I})$	$\Gamma_5(\hat{C}_2)$	$\Gamma_5(\hat{i})$	$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$
$\Gamma_5(\hat{I})$	$\Gamma_5(\hat{I})$	$\Gamma_5(\hat{C}_2)$	$\Gamma_5(\hat{i})$	$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$
$\Gamma_5(\hat{C}_2)$	$\Gamma_5(\hat{C}_2)$	$\Gamma_5(\hat{I})$	$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$	$\Gamma_5(\hat{i})$
$\Gamma_5(\hat{i})$	$\Gamma_5(\hat{i})$	$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$	$\Gamma_5(\hat{I})$	$\Gamma_5(\hat{C}_2)$
$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$	$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)$	$\Gamma_5(\hat{i})$	$\Gamma_5(\hat{C}_2)$	$\Gamma_5(\hat{I})$

Por ejemplo, el producto de las matrices correspondientes a los operadores $\hat{\sigma}_h$ y \hat{C}_2 es:

$$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)\Gamma_5(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 1(-1) + 0 + 0 & 0 + 0 & + 0 & 0 + 0 + 0 \\ 0 + 0 + 0 & 0 + 1(-1) + 0 & 0 + 0 + 0 & \\ 0 + 0 + 0 & 0 + 0 & + 0 & 0 + 0 + (-1)1 \end{pmatrix}$$

una matriz igual a la que corresponde a la operación inversión:

$$\Gamma_5(\hat{\sigma}_h)\Gamma_5(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = \Gamma(\hat{i})$$

Por tanto, el conjunto Γ_5 de cuatro matrices 3×3 es un grupo matemático isomorfo al grupo de simetría C_{2h} y constituye una representación matricial tridimensional de este grupo.

Consideremos ahora los dos orbitales p_z de los átomos de carbono de la molécula de *trans*-difluoroetileno: $p_z(1)$ y $p_z(2)$. Estos orbitales p_z tienen simetría axial en la dirección del eje z , con un lóbulo positivo y otro negativo situados, respectivamente, por encima y debajo del plano σ_h representado en la figura 2. El resultado de la aplicación de los operadores de simetría sobre estos orbitales atómicos puede obtenerse rápidamente empleando, en lugar de las funciones matemáticas correspondien-

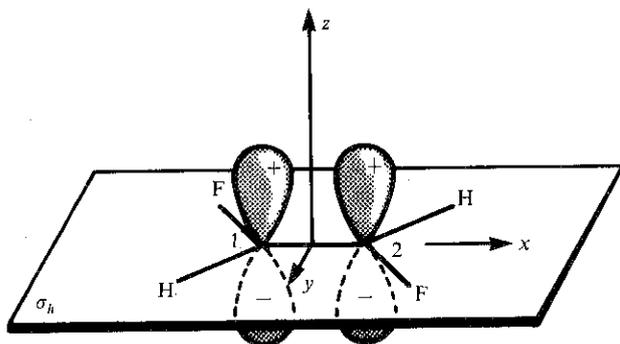


Figura 2

tes, su orientación espacial, según se indica en la figura, resultando la tabla:

	\hat{I}	\hat{C}_2	\hat{i}	$\hat{\sigma}_h$
$p_z(1)$	$p_z(1)$	$p_z(2)$	$-p_z(2)$	$-p_z(1)$
$p_z(2)$	$p_z(2)$	$p_z(1)$	$-p_z(1)$	$-p_z(2)$

El operador \hat{C}_2 intercambia ambos orbitales manteniendo el signo de sus lóbulos. Sin embargo, el operador \hat{i} además de intercambiar los orbitales, cambia su signo, según se advierte en dicha figura. Por último, el operador $\hat{\sigma}_h$ cambia de signo los orbitales, pero no los intercambia. Todos estos resultados pueden expresarse en forma matricial así:

$$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_z(1) \\ p_z(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_z(1) \\ p_z(2) \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_z(1) \\ p_z(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_z(2) \\ p_z(1) \end{pmatrix}$$

$\Gamma_6(\hat{I})$ $\Gamma_6(\hat{C}_2)$

$$\begin{pmatrix} & -1 \\ -1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_z(1) \\ p_z(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_z(2) \\ -p_z(1) \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_z(1) \\ p_z(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_z(1) \\ -p_z(2) \end{pmatrix}$$

$\Gamma_6(\hat{i})$ $\Gamma_6(\hat{\sigma}_h)$

Las matrices $\Gamma_6(\hat{I})$, $\Gamma_6(\hat{C}_2)$, $\Gamma_6(\hat{i})$ y $\Gamma_6(\hat{\sigma}_h)$ forman una representación bidimensional fiel Γ_6 del grupo C_{2h} como puede comprobarse efectuando los productos de matrices y construyendo la tabla de multiplicación (Actividad Recomendada, núm. 1).

Tomemos como base las funciones linealmente independientes $\{x^2, y^2, z\}$ y apliquemos también los operadores de simetría del grupo C_{2h} :

$$\begin{aligned} \hat{I}(x^2) &= x^2 & ; & \quad \hat{I}(y^2) = y^2 & \quad ; & \quad \hat{I}(z) = z \\ \hat{C}_2(x^2) &= (-x)^2 = x^2 & ; & \quad \hat{C}_2(y^2) = (-y)^2 = y^2 & \quad ; & \quad \hat{C}_2(z) = z \\ \hat{i}(x^2) &= (-x)^2 = x^2 & ; & \quad \hat{i}(y^2) = (-y)^2 = y^2 & \quad ; & \quad \hat{i}(z) = -z \\ \hat{\sigma}_h(x^2) &= x^2 & ; & \quad \hat{\sigma}_h(y^2) = y^2 & \quad ; & \quad \hat{\sigma}_h(z) = -z \end{aligned}$$

empleando notación matricial, el efecto del operador \hat{i} , por ejemplo, podría representarse así:

$$\hat{i} \begin{pmatrix} x^2 \\ y^2 \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^2 \\ y^2 \\ -z \end{pmatrix} ; \quad \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^2 \\ y^2 \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^2 \\ y^2 \\ -z \end{pmatrix}$$

la matriz de la transformación es la representación matricial del operador \hat{i} sobre la base mencionada. Representando análogamente los demás operadores se obtienen las siguientes matrices:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \right\}$$

$\Gamma_7(\hat{I}) \qquad \Gamma_7(\hat{C}_2) \qquad \Gamma_7(\hat{i}) \qquad \Gamma_7(\hat{\sigma}_h)$

que constituyen también una representación matricial Γ_7 del grupo C_{2h} , como puede verificarse fácilmente.

Por último, veamos el efecto de los operadores de simetría de este grupo sobre dos sistemas de referencia que permiten describir los movimientos de los dos átomos de flúor en la molécula de *trans*-difluoroetileno (Fig. 3).

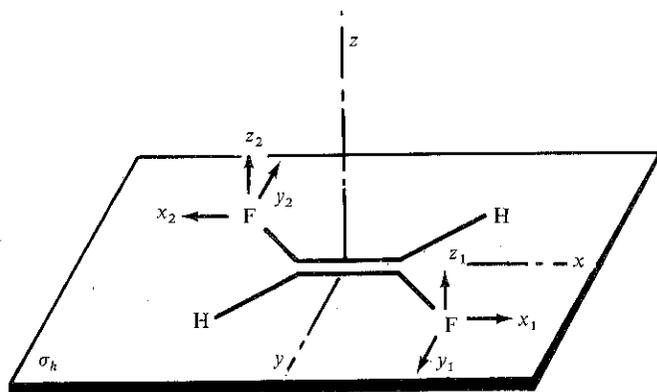


Figura 3

El operador C_2 se representa por una matriz 6×6 que sólo tiene distintos de cero los elementos indicados. Las demás matrices serán:

$$\Gamma_8(\hat{I}) \equiv \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ \hline & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_8(\hat{i}) \equiv \begin{pmatrix} & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & -1 \\ \hline & & & & & \\ 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & & & & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_8(\hat{\sigma}_h) \equiv \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & -1 & & & \\ \hline & & & 1 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & -1 \end{pmatrix}$$

Estas cuatro matrices forman una representación Γ_8 de dimensión seis del grupo C_{2h} . Para describir los movimientos de los seis átomos de la molécula de *trans*-difluoroetileno, harían falta 18 coordenadas. Si tomásemos estas coordenadas como base obtendríamos una representación de dimensión 18 del grupo C_{2h} .

Hasta aquí hemos descrito distintos tipos de representaciones de un mismo grupo puntual, construidas sobre bases diferentes. Incluso hemos visto que puede obtenerse la misma representación sobre bases distintas.

Vamos a dar mayor generalidad a la construcción de representaciones considerando que cada operador de simetría \hat{R} actúa sobre las coordenadas o el vector de posición \mathbf{v} de un punto del espacio:

$$\hat{R}\mathbf{v} = \mathbf{v}' \quad [12.11]$$

El operador de simetría \hat{R} puede cambiar la dirección de \mathbf{v} pero no su módulo. Por tanto, si a es un número:

$$\hat{R}(a\mathbf{v}) = a(\hat{R}\mathbf{v}) \quad [12.12]$$

Por otro lado, si se suman dos vectores de posición \mathbf{u} y \mathbf{v} (Fig. 4), la relación entre los vectores \mathbf{u} , \mathbf{v} y $\mathbf{u} + \mathbf{v}$ no se altera si hacemos una

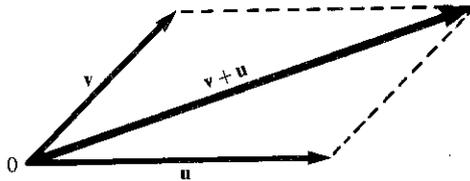


Figura 4

rotación del paralelogramo correspondiente en torno a un eje que pase por el vértice O , o hacemos una reflexión en un plano que contenga a O . Es decir:

$$\hat{R}(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \hat{R}(\mathbf{u}) + \hat{R}(\mathbf{v}) \quad [12.13]$$

Las propiedades [12.12] y [12.13] son equivalentes a las [10.5] y [10.6] e indican, como las [12.5] y [12.6], que los operadores de simetría son *operadores lineales*, lo que simplifica considerablemente su álgebra.

El vector de posición \mathbf{v} puede expresarse en la base de los vectores unitarios \mathbf{i} , \mathbf{j} y \mathbf{k} en cada una de las direcciones del sistema de coordenadas:

$$\mathbf{v} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \quad [12.14]$$

Si aplicamos el operador \hat{R} :

$$\hat{R}\mathbf{v} = x(\hat{R}\mathbf{i}) + y(\hat{R}\mathbf{j}) + z(\hat{R}\mathbf{k}) \quad [12.15]$$

Para conocer $\hat{R}\mathbf{v}$ debemos determinar los vectores $\hat{R}\mathbf{i}$, $\hat{R}\mathbf{j}$ y $\hat{R}\mathbf{k}$ en la base de los vectores \mathbf{i} , \mathbf{j} y \mathbf{k} . Estos nuevos vectores de posición pueden expresarse así:

$$\begin{aligned}\hat{R}\mathbf{i} &= r_{11}\mathbf{i} + r_{21}\mathbf{j} + r_{31}\mathbf{k} \\ \hat{R}\mathbf{j} &= r_{12}\mathbf{i} + r_{22}\mathbf{j} + r_{32}\mathbf{k} \\ \hat{R}\mathbf{k} &= r_{13}\mathbf{i} + r_{23}\mathbf{j} + r_{33}\mathbf{k}\end{aligned}\quad [12.16]$$

A partir de [12.16], [12.15] y [12.11], se obtiene:

$$\mathbf{v}' = \hat{R}\mathbf{v} = x(r_{11}\mathbf{i} + r_{21}\mathbf{j} + r_{31}\mathbf{k}) + y(r_{12}\mathbf{i} + r_{22}\mathbf{j} + r_{32}\mathbf{k}) + z(r_{13}\mathbf{i} + r_{23}\mathbf{j} + r_{33}\mathbf{k}) \quad [12.17]$$

Si \mathbf{v}' se expresa en la base \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k}

$$\mathbf{v}' = x'\mathbf{i} + y'\mathbf{j} + z'\mathbf{k}$$

Sus componentes x' , y' y z' serán:

$$\begin{aligned}r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z &= x' \\ r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z &= y' \\ r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z &= z'\end{aligned}\quad [12.18]$$

este sistema puede escribirse en forma matricial, así:

$$\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad [12.19]$$

lo que constituye una versión desarrollada de la expresión [12.11]. En resumen, podemos decir que el efecto de un operador de simetría \hat{R} sobre los vectores de base de un sistema de coordenadas viene dado por las ecuaciones [12.16], en las que los coeficientes r_{ij} dependen de la relación entre \hat{R} y los vectores de base. Una vez determinados estos coeficientes, el sistema [12.18] o la expresión [12.19] proporciona las coordenadas del punto resultante (x', y', z') al aplicar un operador de simetría \hat{R} a un punto cualquiera (x, y, z) .

Los números r_{ij} representan al operador \hat{R} , y su ordenación en forma de matriz cuadrada es una representación matricial de dicho operador:

$$\Gamma(\hat{R}) = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \quad [12.20]$$

Esta matriz se ha construido a partir del sistema [12.17] observando el efecto de \hat{R} sobre las coordenadas (x, y, z) de un punto, o sobre el correspondiente vector de posición \mathbf{v} . Si hubiésemos considerado el efecto de \hat{R} sobre los vectores unitarios $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, se habría empleado el sistema [12.16], que en forma matricial se expresaría así:

$$\begin{pmatrix} r_{11} & r_{21} & r_{31} \\ r_{12} & r_{22} & r_{32} \\ r_{13} & r_{23} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{R}\mathbf{i} \\ \hat{R}\mathbf{j} \\ \hat{R}\mathbf{k} \end{pmatrix}$$

con lo que obtendríamos otra matriz representación de \hat{R}

$$\Gamma'(\hat{R}) = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{21} & r_{31} \\ r_{12} & r_{22} & r_{32} \\ r_{13} & r_{23} & r_{33} \end{pmatrix}$$

que es precisamente la traspuesta de [12.20]. Ambas matrices representan a \hat{R} , pero se han construido sobre bases diferentes. El hecho de que sean traspuestas una de otra se presentará siempre que se utilicen como base las coordenadas o el vector de posición de un punto y el correspondiente sistema de referencia (ejes o vectores unitarios). Esta propiedad se pondrá de manifiesto seguidamente al construir matrices que representan a los operadores de rotación propia e impropia.

Veamos ahora algunos casos concretos de operadores de simetría puntual.

Operador identidad

El operador I deja inalterado cualquier vector:

$$\begin{aligned}\hat{I}\mathbf{i} &= 1 \cdot \mathbf{i} + 0 \cdot \mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k} \\ \hat{I}\mathbf{j} &= 0 \cdot \mathbf{i} + 1 \cdot \mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k} \\ \hat{I}\mathbf{k} &= 0 \cdot \mathbf{i} + 0 \cdot \mathbf{j} + 1 \cdot \mathbf{k}\end{aligned}$$

Por ello, según [12.20], se representa por:

$$\Gamma(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [12.21]$$

Una matriz como ésta, que tiene igual a uno todos los elementos de la diagonal principal y a cero los demás se denomina *matriz unidad*.

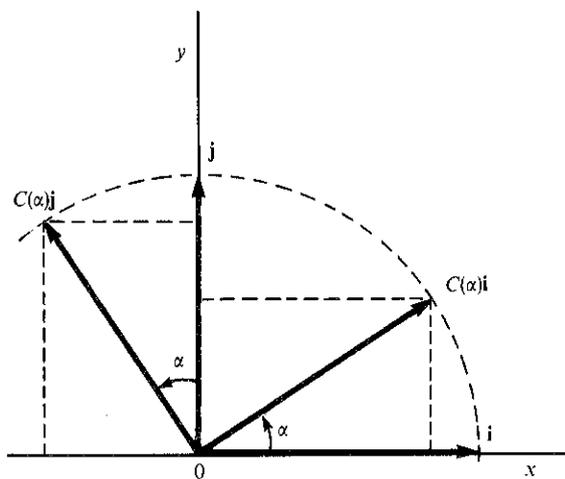
Operadores de rotación propia (eje de rotación: z)

La rotación en torno al eje z de un ángulo α , $\hat{C}(\alpha)$, deja inalterado el vector \mathbf{k} y los vectores \mathbf{i} y \mathbf{j} rotan en el plano xy . Si el sentido positivo de rotación es contrario al de las agujas de un reloj (Fig. 5.a) los coeficientes r_{ij} son:

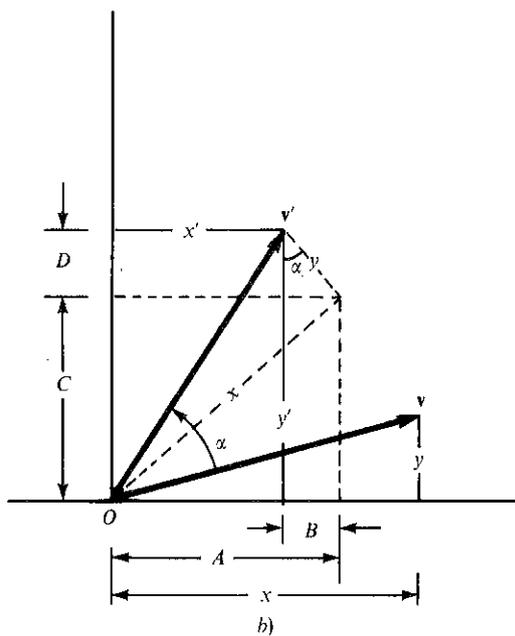
$$\begin{aligned}\hat{C}(\alpha)\mathbf{i} &= (\cos \alpha) \cdot \mathbf{i} + (\text{sen } \alpha) \cdot \mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k} \\ \hat{C}(\alpha)\mathbf{j} &= (-\text{sen } \alpha) \cdot \mathbf{i} + (\cos \alpha)\mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k} \\ \hat{C}(\alpha)\mathbf{k} &= 0 \cdot \mathbf{i} + 0 \cdot \mathbf{j} + 1 \cdot \mathbf{k}\end{aligned}$$

por tanto, según [12.20]

$$\Gamma(\hat{C}(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen } \alpha & 0 \\ \text{sen } \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [12.22]$$



a)



b)

Figura 5.—Efecto de una rotación en torno al eje z , $\hat{C}(\alpha)$: a) sobre los vectores de base, b) sobre un punto o vector de posición cualquiera.

Si observamos el efecto de $\hat{C}(\alpha)$ sobre las coordenadas de un punto (Fig. 5.b). Es evidente que la rotación transforma las coordenadas x e y en combinaciones de ambas pero deja inalterada la coordenada z , por tanto podríamos escribir la matriz de la rotación parcialmente así:

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

Para encontrar los restantes elementos de la matriz, resolveríamos un problema bidimensional en el plano xy . La componente x de \mathbf{v} se transformaría al girar un ángulo α en un vector cuya componente según el eje x sería $x \cos \alpha = A$, y según el eje y , $x \sin \alpha = C$. Análogamente, la componente y de \mathbf{v} se convertiría en otro vector de componentes $-y \sin \alpha = -B$ e $y \cos \alpha = D$ respecto de los ejes x e y . Las componentes x' e y' de \mathbf{v}' se obtienen sumando las correspondientes componentes de los vectores en que se transforman x e y por la acción de $\hat{C}(\alpha)$:

$$\begin{aligned} x' &= A + (-B) = x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y' &= C + D = x \sin \alpha + y \cos \alpha \end{aligned}$$

Hemos determinado los elementos que completan la matriz de esta transformación, obteniéndose también de esta forma una matriz como la indicada en [12.22].

Por convención, según se indicó en el apartado 2 del Tema 10, adoptaremos como sentido positivo de giro el de las agujas de un reloj. La matriz que representa al operador $C(\alpha)$ con este criterio se obtiene cambiando α por $-\alpha$ en [12.22]:

$$\Gamma(\hat{C}(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [12.23]$$

Es importante darse cuenta de que las matrices [12.22] y [12.23] se han construido usando un criterio activo en la aplicación de los operadores de simetría (actúan sobre puntos o vectores de posición, pero no sobre los ejes de coordenadas). En algunos manuales se emplea el criterio pasivo (los operadores de simetría actúan solamente sobre el sistema de referencia) obteniéndose matrices como la [12.22] para representar rota-

ciones en el sentido de las agujas de un reloj, y como la [12.23] para rotaciones en el sentido contrario. Este resultado no debe extrañar, pues la situación final a la que se llega es la misma haciendo rotar un vector de posición un ángulo α respecto de un sistema de coordenadas fijo, o bien haciendo rotar el sistema un ángulo α en el sentido contrario. Como ya se dijo en el Tema 10 aquí utilizaremos solamente el criterio activo en la aplicación de operadores de simetría.

Operadores de reflexión en un plano que contiene al eje z

En la figura 6 se muestra el efecto sobre los vectores unitarios \mathbf{i} y \mathbf{j} de una reflexión, σ , en un plano que contiene al eje z y forma un ángulo β con el plano xz .

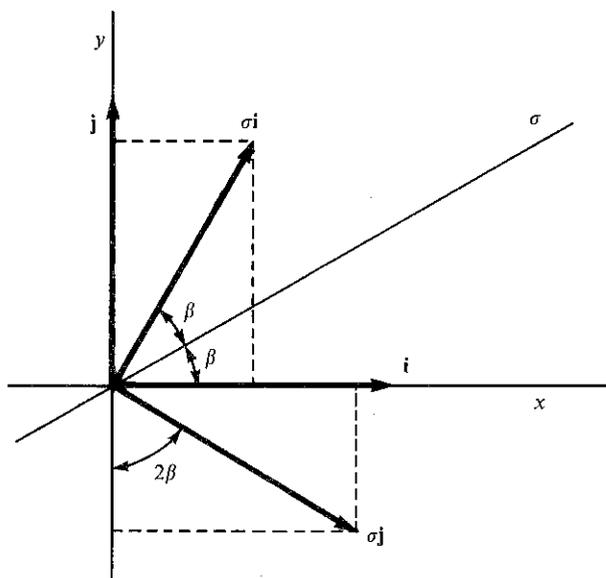


Figura 6

A partir de esta figura puede deducirse que:

$$\hat{\sigma} \mathbf{i} = (\cos 2\beta)\mathbf{i} + (\sin 2\beta)\mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k}$$

$$\hat{\sigma} \mathbf{j} = (\sin 2\beta)\mathbf{i} - (\cos 2\beta)\mathbf{j} + 0 \cdot \mathbf{k}$$

$$\hat{\sigma} \mathbf{k} = 0 \cdot \mathbf{i} + 0 \cdot \mathbf{j} + 1 \cdot \mathbf{k}$$

y por tanto la matriz que representa al operador $\hat{\sigma}$ es:

$$\Gamma(\hat{\sigma}) = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sen 2\beta & 0 \\ \sen 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [12.24]$$

Operador de reflexión en un plano perpendicular al eje z (σ_h)

Como ya hemos visto al tratar el grupo C_{2h} , la reflexión en un plano σ_h que contiene a los ejes x e y y es perpendicular al eje z , deja inalteradas las coordenadas x e y de cualquier punto y cambia de signo la coordenada z . Actuando sobre los vectores de base, deja inalterados \mathbf{i} y \mathbf{j} y cambia de sentido el \mathbf{k} . Por lo tanto, la matriz correspondiente a este operador es:

$$\Gamma(\hat{\sigma}_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [12.25]$$

Operadores de rotación impropia (eje de rotación z)

El efecto sobre los vectores unitarios \mathbf{i} y \mathbf{j} de una rotación impropia $S(\alpha)$, en torno al eje z , es el mismo que el de una rotación propia $C(\alpha)$, [12.23], y además invierte el sentido del vector \mathbf{k} . Por ello, la matriz que representa este operador es:

$$\Gamma(\hat{S}(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sen \alpha & 0 \\ -\sen \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [12.26]$$

Operador inversión

Su efecto consiste simplemente en cambiar de sentido los vectores de base (o de cualquier vector de posición) y la matriz correspondiente como vimos anteriormente es:

$$\Gamma(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [12.27]$$

Operadores σ_v , $C_2(x)$ y $C_3(xyz)$

Veamos finalmente algunos casos concretos que se presentan con cierta frecuencia.

Para una reflexión en un plano σ_v elegido de manera que coincida con el plano xz , se obtiene directamente:

$$\Gamma(\hat{\sigma}_v(xz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [12.28]$$

que como puede verificarse es un caso particular de [12.24] en el que $\beta = 0$. La expresión general [12.24] resulta particularmente útil para deducir las matrices correspondientes a operadores del tipo $\hat{\sigma}_d$.

Un eje C_2 perpendicular al eje principal y que coincide con el eje x da lugar a un operador:

$$\Gamma(\hat{C}_2(x)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [12.29]$$

En los grupos cúbicos, la matriz correspondiente al operador $\hat{C}_3(xyz)$ (Fig. 10 del Tema 11), es

$$\Gamma(\hat{C}_3(xyz)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad [12.30]$$

En general, no es necesario deducir, como hemos venido haciendo, todas las matrices de una representación matricial de un grupo. Basta con determinar las correspondientes a los generadores del grupo y las demás se obtendrán efectuando productos con las matrices de los generadores.

2.4. Operadores unitarios

Describamos a continuación una importante propiedad de los operadores de simetría. El producto escalar de dos vectores de posición \mathbf{r} y \mathbf{s} :

$$(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = rs \cos \alpha$$

depende solamente de los módulos de \mathbf{r} y \mathbf{s} , r y s respectivamente, y del ángulo, α , entre ellos. Al aplicar simultáneamente un operador de simetría, \hat{R} , sobre ambos vectores, éstos rotarán o se reflejarán de igual modo, originando dos nuevos vectores $\hat{R}\mathbf{r}$ y $\hat{R}\mathbf{s}$, pero no cambian sus módulos ni el ángulo que forman, es decir, \hat{R} no modifica su producto escalar:

$$(\hat{R}\mathbf{r}, \hat{R}\mathbf{s}) = (\mathbf{r}, \mathbf{s}) \quad [12.31]$$

Ahora consideremos el producto escalar de dos funciones de posición f y g , en general complejas:

$$(f, g) = \int f^*(P)g(P)d\tau_P \quad [12.32]$$

donde P es un punto cualquiera de coordenadas (x, y, z) y $d\tau_P = dxdydz$ un elemento de volumen en P . La integración se extiende a todos los puntos P , es decir a todos los valores de las coordenadas entre $+\infty$ y $-\infty$. Una operación de simetría R transforma el punto P en otro P' de coordenadas (x', y', z') , y el elemento $d\tau_P$ en un elemento igual $d\tau_{P'} = dx'dy'dz'$ situado en P' . El operador \hat{R} definido según [12.3] también verifica:

$$\hat{R}g(x', y', z') = g(x, y, z) \quad [12.33]$$

El segundo miembro de [12.32] puede expresarse según [12.3] y [12.33] así:

$$\int f^*(P)g(P) d\tau_P = \int [(\hat{R}f)(P')]^* [(\hat{R}g)(P')] d\tau_{P'}$$

ya que la integración se extiende a todos los puntos P y P' . Según [12.32] la integral que acabamos de obtener es el producto escalar $(\hat{R}f, \hat{R}g)$. Se ha demostrado, por tanto, que los operadores de simetría, \hat{R} , definidos según [12.3] cumplen la propiedad:

$$(\hat{R}f, \hat{R}g) = (f, g) \quad [12.34]$$

Los operadores que tienen las propiedades [12.31] y [12.34], es decir, que no modifican el producto escalar se denominan *operadores unitarios*. Todos los operadores de simetría son unitarios.

Al aplicar un operador de simetría, \hat{R} , sobre la base de los tres vectores unitarios \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} mutuamente perpendiculares, se obtienen tres

vectores $\hat{R}_i, \hat{R}_j, \hat{R}_k$ que según [12.31] deben ser también mutuamente perpendiculares. El producto de dos cualesquiera de dichos vectores será:

$$\begin{aligned}(\hat{R}_i, \hat{R}_j) &= (\hat{R}_i, \hat{R}_k) = (\hat{R}_j, \hat{R}_k) = 0 \\(\hat{R}_i, \hat{R}_i) &= (\hat{R}_j, \hat{R}_j) = (\hat{R}_k, \hat{R}_k) = 1\end{aligned}$$

Si desarrollamos estos productos escalares, teniendo en cuenta las expresiones [12.16], obtendríamos en general:

$$r_{1i}r_{1j} + r_{2i}r_{2j} + r_{3i}r_{3j} = \sum_{k=1}^3 r_{ki}r_{kj} = \delta_{ij} \quad [12.35]$$

donde δ_{ij} es la función delta de Kronecker. Esto significa que las columnas de la matriz $\Gamma(\hat{R})$, [12.20], son vectores unitarios ortogonales. Una matriz de estas características se dice que es una *matriz ortogonal* (ver Apéndice). Otra forma de expresar esta propiedad es diciendo que son matrices en las que su *inversa* coincide con su *traspuesta*. Esta propiedad puede comprobarse de ambas formas para todas las matrices asociadas a operadores de simetría que hemos obtenido en páginas anteriores.

En resumen, los operadores de simetría son unitarios y las matrices que los representan ortogonales (o con carácter más general unitarias, para incluir aquellas que contienen caracteres complejos).

3. REPRESENTACIONES EQUIVALENTES Y NO EQUIVALENTES

En el apartado anterior hemos obtenido ocho representaciones diferentes del grupo C_{2h} . Cambiando el tipo de base usado podríamos haber construido infinitas representaciones del grupo C_{2h} , pero atendiendo a ciertas propiedades de las representaciones, como veremos a continuación, es posible establecer equivalencias entre las distintas representaciones de un grupo.

En un espacio vectorial dado de dimensión n cualquier conjunto de n vectores linealmente independientes (l.i.) forman base para una representación de un grupo. Pueden construirse, por tanto, infinitas representaciones sobre bases formadas por conjuntos arbitrarios de n vectores l.i. del

espacio n -dimensional. No obstante, para un operador de simetría dado, las matrices correspondientes a este operador en las distintas representaciones así construidas son equivalentes, ya que contienen básicamente la misma información: el efecto de los operadores de simetría sobre los vectores del espacio. ¿Puede expresarse de forma matemática esta equivalencia entre las matrices correspondientes a distintas representaciones definidas sobre el mismo espacio vectorial? Al formular esta pregunta se pretende encontrar la relación que existe entre matrices que representan al mismo operador de simetría, pero construidas sobre bases diferentes del mismo espacio.

Supongamos que tenemos dos bases del espacio vectorial n -dimensional constituidas por los vectores l.i. $(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \mathbf{f}_3, \dots, \mathbf{f}_n)$ y $(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3, \dots, \mathbf{g}_n)$, respectivamente. Podemos efectuar el cambio de una base a otra mediante las apropiadas matrices de cambio de base \mathbf{A} y \mathbf{B}

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} \quad [12.36]$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} = \mathbf{B} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} \quad [12.37]$$

ambas matrices son inversas como puede demostrarse fácilmente. Sustituyendo [12.37] en [12.36], obtenemos:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} = \mathbf{AB} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix}$$

es decir $\mathbf{AB} = \mathbf{1}$, o lo que es lo mismo, $\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}$ o $\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$. Mediante el símbolo $\mathbf{1}$ se designa a la matriz unidad de dimensión $n \times n$.

Para una operación de simetría dada R , el efecto del correspondiente operador de simetría \hat{R} sobre ambas bases es:

$$\hat{R} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} = \Gamma^{(f)}(\hat{R}) \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} \quad [12.38]$$

$$\hat{R} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} = \Gamma^{(g)}(\hat{R}) \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} \quad [12.39]$$

donde $\Gamma^{(f)}(\hat{R})$ y $\Gamma^{(g)}(\hat{R})$ son las matrices representación del operador \hat{R} sobre las bases de los vectores \mathbf{f}_i y \mathbf{g}_i , respectivamente. Teniendo en cuenta [12.37]:

$$\hat{R} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} = \hat{R} \mathbf{B} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} = \mathbf{B} \hat{R} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} \quad [12.40]$$

ya que \hat{R} es un operador lineal. Según [12.40], [12.38] y [12.36]:

$$\begin{aligned} \hat{R} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} &= \mathbf{B} \Gamma^{(f)}(\hat{R}) \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1 \\ \mathbf{f}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{f}_n \end{pmatrix} = \mathbf{B} \Gamma^{(f)}(\hat{R}) \mathbf{A} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} = \\ &= \mathbf{A}^{-1} \Gamma^{(f)}(\hat{R}) \mathbf{A} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{g}_n \end{pmatrix} \end{aligned}$$

y de acuerdo con [12.39] podemos escribir:

$$\Gamma^{(g)}(\hat{R}) = \mathbf{A}^{-1} \Gamma^{(f)}(\hat{R}) \mathbf{A} \quad [12.41]$$

Como vemos, la relación que buscábamos entre las matrices correspondientes a una operación de simetría R en dos representaciones

n -dimensionales construidas sobre dos bases $(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_n)$ y $(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_n)$ diferentes puede expresarse mediante una igualdad del tipo [12.41] que corresponde a una *transformación de semejanza* o *cambio de base*, y donde \mathbf{A} es la matriz de cambio de base. A una transformación de semejanza del mismo tipo se habría llegado utilizando bases funcionales distintas de un espacio funcional.

Dos representaciones de un grupo puntual son *equivalentes* cuando existe una matriz \mathbf{A} y su inversa \mathbf{A}^{-1} tales que para cada operación de simetría R del grupo se verifica [12.41]. En cualquier otro caso se dice que las representaciones son *no equivalentes*. La matriz \mathbf{A} no debe ser necesariamente una de las matrices de $\Gamma^{(f)}$ o $\Gamma^{(g)}$, como sucede en las clases de elementos conjugados.

Dado un conjunto de representaciones equivalentes de un grupo puntual, es conveniente elegir una de ellas como prototipo de todas las demás. Para ello se elige una representación formada por matrices unitarias (su inversa coincide con su traspuesta conjugada) que son más fáciles de manejar que las no unitarias. A las representaciones constituidas por matrices unitarias se les denomina *representaciones unitarias*. Siempre es posible encontrar una representación unitaria equivalente a una representación dada, o en otras palabras, siempre existe una transformación de semejanza que transforma todas las matrices de una representación en matrices unitarias. Una demostración de ello puede verse en la referencia 1.

Para caracterizar a las representaciones equivalentes se les asignan números que son los mismos para todas ellas y distintos para las representaciones no equivalentes. Estos números caracterizan cada conjunto de representaciones equivalentes independientemente de la base elegida. A cada matriz de una representación se le asocia un número que debe ser, por consiguiente, una magnitud invariante frente al cambio de base. Para una matriz $\Gamma(\hat{R})$ el invariante asociado se indica por $\chi[\Gamma(\hat{R})]$:

$$\chi[\Gamma(\hat{R})] = \chi[\mathbf{A}^{-1}\Gamma(\hat{R})\mathbf{A}] \quad [12.42]$$

El invariante adecuado es la denominada *traza* o *carácter*. Para una matriz cualquiera \mathbf{D} de dimensión $n \times n$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & \cdots & d_{1n} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & \cdots & d_{2n} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & \cdots & d_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ d_{n1} & d_{n2} & d_{n3} & \cdots & d_{nn} \end{pmatrix}$$

su traza o carácter $\chi(\mathbf{D})$ se define por:

$$\chi(\mathbf{D}) = \sum_{i=1}^n d_{ii} \quad [12.43]$$

es decir, el carácter de una matriz es la suma de los elementos de su diagonal principal. En efecto, el carácter de una matriz verifica la propiedad:

$$\chi(\mathbf{PQ}) = \chi(\mathbf{QP})$$

donde \mathbf{P} y \mathbf{Q} son dos matrices cuadradas que se multiplican. Esta propiedad se deduce directamente de la definición de producto de matrices y de la definición de traza o carácter. Debido a esta propiedad:

$$\chi(\mathbf{A}^{-1}\mathbf{DA}) = \chi(\mathbf{A}^{-1}\mathbf{AD}) = \chi(\mathbf{D})$$

Es decir, la traza o carácter es un invariante frente a un cambio de base o a una transformación de semejanza. Así podemos escribir:

$$\chi[\Gamma^{(g)}(\hat{R})] = \chi[\Gamma^{(j)}(\hat{R})] \quad [12.44]$$

La importancia de este invariante proviene del hecho de que sirve de criterio para juzgar si dos representaciones de un grupo son equivalentes, ya que si es así, necesariamente han de cumplir que el carácter o traza de las matrices asociadas a cada operación R es el mismo en ambas representaciones, y si esta condición se cumple las representaciones son necesariamente equivalentes.

El conjunto de todos los caracteres de los elementos de una representación se llama *carácter de la representación*; podemos decir entonces, que dos representaciones son equivalentes si, y sólo si, tienen el mismo carácter. Por otra parte, *todas las matrices asociadas a operaciones de simetría que pertenezcan a la misma clase de equivalencia tienen el mismo carácter*. La razón es obvia, la relación entre los elementos pertenecientes a la misma clase de equivalencia es una transformación de semejanza.

Por último, es evidente que cada elemento de una representación monodimensional coincide con su propio carácter.

4. REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES

El concepto de representación reducible, junto con el de representación irreducible, constituye el fundamento de todas las aplicaciones de la teoría de grupos en sistemas fisicoquímicos.

Consideremos una representación matricial Γ de un grupo, formada por las matrices:

$$\Gamma = \{A, B, C, D, \dots\}$$

Si sobre estas matrices efectuamos una transformación de semejanza obtenemos nuevas matrices A', B', C', D', \dots :

$$\begin{aligned} A' &= X^{-1}AX \\ B' &= X^{-1}BX \\ C' &= X^{-1}CX \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad [12.45]$$

que forman también una representación del grupo (la transformación de semejanza produce solamente un cambio de base en el mismo espacio) y ambas representaciones son equivalentes. Es fácil comprobar que $\{A', B', C', \dots\}$ es una representación del grupo, la correspondiente tabla de multiplicación es equivalente a la de Γ . En efecto, si $AB = D$

$$A'B' = (X^{-1}AX)(X^{-1}BX) = X^{-1}ABX = X^{-1}DX = D'$$

Intentemos diagonalizar los elementos de Γ . Este proceso es una transformación de semejanza, como se indica en el Apéndice. Si Γ corresponde a un grupo abeliano, es posible encontrar dos matrices unitarias X y X^{-1} que diagonalizan todas las matrices de la representación. Si el grupo no es abeliano, no es posible diagonalizar simultáneamente todas las matrices; es decir, no es posible encontrar un par de matrices X y X^{-1} que diagonalicen todas las matrices de Γ . Lo más que puede conseguirse mediante una transformación de semejanza de este tipo es convertir las matrices de la representación en matrices *factorizadas en bloques*:

$$A' = X^{-1}AX = \begin{pmatrix} A'_1 & & & \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ & & & \ddots \\ & & & & A'_n \end{pmatrix}$$

donde en general $A'_1, A'_2, A'_3, \dots, A'_n$ son bloques, es decir, matrices de menor dimensión que la matriz A' , y todos los elementos de A' fuera de los bloques son iguales a cero. Las matrices B, C, D, \dots se factorizan en bloques de forma análoga, por ejemplo:

$$B' = X^{-1}BX = \begin{pmatrix} B'_1 & & & \\ & B'_2 & & \\ & & B'_3 & \\ & & & \ddots \\ & & & & B'_n \end{pmatrix}$$

Los conjuntos de matrices:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \{A'_1, B'_1, C'_1, \dots\} \\ \Gamma_2 &= \{A'_2, B'_2, C'_2, \dots\} \\ \Gamma_3 &= \{A'_3, B'_3, C'_3, \dots\} \\ &\dots \\ \Gamma_n &= \{A'_n, B'_n, C'_n, \dots\} \end{aligned}$$

son también representaciones del grupo. Efectivamente, si $A'B' = D'$ según la definición de producto de matrices $A'_1B'_1 = D'_1, A'_2B'_2 = D'_2, A'_3B'_3 = D'_3, \dots, A'_nB'_n = D'_n$. Se obtienen así tablas de multiplicación equivalentes a las del grupo. La transformación de semejanza efectuada se expresa mediante la notación:

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \dots \oplus \Gamma_n \quad [12.46]$$

Se dice que Γ es una *representación reducible*, puesto que usando una matriz \mathbf{X} es posible transformar cada matriz de esta representación en una nueva matriz factorizada en un cierto número de bloques, de manera que considerándolos independientemente forman representaciones del grupo de menor dimensión que Γ . La expresión [12.46] se denomina *suma directa* o simplemente *suma de representaciones*, aunque nada tiene que ver con la suma algebraica de números o matrices.

Si no es posible encontrar una matriz \mathbf{X} que reduzca a una representación dada Γ , diremos que ésta es una *representación irreducible*. Como se deduce de todo lo anterior, la reducción completa de una representación dada Γ se logra cuando la forma reducida de la representación es suma directa de representaciones irreducibles (RI). Las representaciones de grupos abelianos, siempre pueden reducirse a suma de RI monodimensionales, ya que las matrices de estas representaciones son diagonalizables, es decir mediante una transformación de semejanza pueden factorizarse en «bloques» de dimensión 1×1 .

A las RI de un grupo de simetría se las denomina a veces *especies de simetría*. Las propiedades moleculares que dependen de la simetría de la molécula o están relacionadas con ella, tales como los modos normales de vibración, orbitales electrónicos, etc., pueden asociarse, como veremos en los temas siguientes a alguna de las especies de simetría del grupo puntual de la molécula.

El grupo C_{2h} es un grupo abeliano, y sus RI son necesariamente monodimensionales. Las representaciones $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4 de este grupo que vimos en el apartado 2 son irreducibles. Sin embargo, las representaciones Γ_5 a Γ_8 son reducibles a suma de RI monodimensionales.

El grupo C_{3v} no es abeliano. La representación totalmente simétrica de este grupo asocia el número 1 a cada uno de sus operadores de simetría, la designaremos Γ_1 . Otra representación posible Γ_2 , es la que asocia 1 a \hat{I}, \hat{C}_3 y \hat{C}_3^2 , y -1 a σ_v, σ'_v y σ''_v . Los tres enlaces σ N—H de la molécula de amoníaco (Fig. 7), son base para una representación tridimensional del grupo C_{3v} . Formando un vector columna de componentes $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, y aplicando sobre él los operadores de simetría del grupo es fácil construir esta representación, que denominamos Γ :

$$\hat{I} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} ; \quad \Gamma(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \quad \chi(\Gamma(\hat{I})) = 3$$

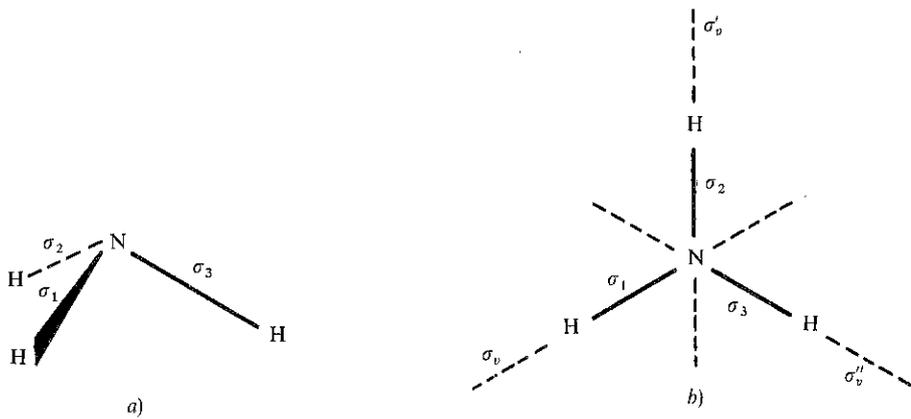


Figura 7.—a) Estructura de la molécula de amoníaco con tres enlaces σ N—H orientados en forma de pirámide; b) proyección de la molécula según el eje principal indicando sus tres planos de simetría.

$$\hat{C}_3 \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{C}_3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \chi(\Gamma(\hat{C}_3)) = 0$$

$$\hat{C}_3^2 \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{C}_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \chi(\Gamma(\hat{C}_3^2)) = 0$$

$$\hat{\sigma}_v \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_3 \\ \sigma_2 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{\sigma}_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \chi(\Gamma(\hat{\sigma}_v)) = 1$$

$$\hat{\sigma}'_v \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_2 \\ \sigma_1 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{\sigma}'_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \chi(\Gamma(\hat{\sigma}'_v)) = 1$$

$$\hat{\sigma}''_v \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_1 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{\sigma}''_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \chi(\Gamma(\hat{\sigma}''_v)) = 1$$

Calculando tres vectores propios ortonormales de estos operadores en forma matricial (ver Apéndice) es posible construir una matriz unitaria

cuyas columnas sean estos tres vectores. Por ejemplo, una matriz de este tipo es:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

Utilizando esta matriz y su inversa para una transformación de semejanza:

$$\mathbf{X}^{-1}\Gamma(\hat{I})\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X}^{-1}\Gamma(\hat{\sigma}_y)\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{X}^{-1}\Gamma(\hat{C}_3)\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{X}^{-1}\Gamma(C_3^2)\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{X}^{-1}\Gamma(\hat{\sigma}'_v)\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} ;$$

$$\mathbf{X}^{-1}\Gamma(\hat{\sigma}''_v)\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Las matrices de la representación tridimensional Γ se han factorizado en dos bloques, uno monodimensional y otro bidimensional. Los bloques monodimensionales forman la RI totalmente simétrica Γ_1 que ya habíamos mencionado. Los bloques bidimensionales forman una RI bidimensional, Γ_3 , del grupo C_{3v} . La transformación de semejanza ha reducido la representación Γ a suma directa de dos RI, Γ_1 y Γ_3

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \quad [12.47]$$

Los caracteres de todas estas representaciones se dan en la tabla 1.

TABLA 1

Caracteres de distintas representaciones del grupo C_{3v}

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi(\Gamma_1)$	1	1	1
$\chi(\Gamma_2)$	1	1	-1
$\chi(\Gamma_3)$	2	-1	0
$\chi(\Gamma)$	3	0	1

En esta tabla se ha tratado de simplificar la notación. En lugar de operadores de simetría se utilizan directamente en la cabecera las operaciones de simetría del grupo C_{3v} . Como las matrices correspondientes a operaciones de simetría de la misma clase de equivalencia tienen el mismo carácter, se han agrupado en la tabla las operaciones de manera que hay sólo una columna por cada clase. Por último, cada fila se inicia con la notación $\chi(\Gamma_i)$ que simboliza el carácter de la representación Γ_i . Como veremos en el tema siguiente generalmente se simplifica aún más la notación de estas *tablas de caracteres* omitiendo el invariante χ y poniendo el símbolo de la representación correspondiente.

Podemos comprobar en dicha tabla que el carácter de Γ en cada clase de operaciones es la suma de los caracteres de Γ_1 y Γ_3 en las clases respectivas. Esta es una consecuencia de la suma directa [12.47].

Bibliografía

1. E. P. WIGNER: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, págs., 74-75, Academic Press, New York, 1959.
2. D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, Cap. 5, págs. 72, 86-97, Clarendon Press, Oxford, 1973.

Textos de apoyo

- Ref. 2, Cap. 4, 5 y 6, págs. 48-116.
- D. S. SCHONLAND: *Molecular Symmetry*, Cap. 3, 4 y 5, págs. 36-92, Van Nostrand Reinhold, New York, 1965.
- G. DAVIDSON: *Introducción a la teoría de grupos para químicos*, Cap. 4 y 5, págs. 41-61, Editorial Reverté, Barcelona, 1979.

Lecturas recomendadas

- J. E. WHITE: *J. Chem. Educ.*, **44**, 128, 1967.
- I. N. LEVINE: *Espectroscopia molecular*, págs. 366-374, Editorial AC, Madrid, 1980.
- B. E. DOUGLAS y C. A. HOLLINGSWORTH: *Symmetry in Bonding and Spectra*, Cap. 3, págs. 45-66 y 72-76, Academic Press, New York. 1985.



ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Construir la tabla de multiplicación correspondiente al grupo formado por las matrices siguientes (no se representan los elementos iguales a cero):

$$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \text{ y } \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$$

Verificar que forman una representación fiel del grupo C_{2h} (los dos orbitales p_z de la figura 2 son una posible base de esta representación).

2. Calcular la inversa de la matriz:

$$\begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

Esta matriz representa al operador inversión sobre la base de las coordenadas (x, y, z) de un punto. Compruebe mediante cálculo matricial que la operación inversión es inversa de sí misma.

3. Comprobar que las matrices $\Gamma(\hat{C}_2)$ y $\Gamma(\hat{C}_3(xyz))$ definidas en [12.23] y [12.30], respectivamente, son ortogonales.



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Supongamos que se asocian a los operadores de simetría del grupo C_{2h} los conjuntos de números P y Q siguientes:

	\hat{I}	\hat{C}_2	\hat{i}	σ_h
P	-1	-1	-1	-1
Q	1	-1	-1	-1

- ¿Pueden considerarse P y Q como representaciones del grupo?
2. Construir la representación matricial del grupo D_3 usando como base los vectores unitarios \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} , en la dirección de los ejes de coordenadas.
3. De las siguientes proposiciones señale la que considere correcta:
- a) Las matrices representación de operadores de simetría son diagonalizables mediante una transformación de semejanza.
 - b) Si la matriz A representa un operador de simetría dado, el operador de simetría inverso vendrá representado por la matriz traspuesta de A , \tilde{A} .

- c) Si dos representaciones son equivalentes están definidas sobre los mismos vectores de base.
- d) Todas las matrices asociadas a operaciones de simetría de la misma clase de equivalencia tienen el mismo carácter.
4. Construir la representación matricial de las operaciones de simetría del grupo S_4 usando como base los orbitales p_x , p_y y p_z . ¿Cuál es el carácter de dicha representación?
5. Construir las posibles representaciones del grupo C_4 usando como bases los siguientes conjuntos de orbitales: $\{p_z\}$, $\{p_x, p_y\}$, $\{p_x, p_z\}$ y $\{p_y, p_z\}$.
6. Construir la representación matricial de las operaciones de simetría del grupo D_2 , usando como base los orbitales s , p_x , p_y y p_z . ¿Es reducible esta representación? ¿Por qué? En su caso, ¿qué representaciones se obtendrían al reducirla?
7. En el apartado 2.3 de este tema se ha obtenido una representación tridimensional Γ_5 del grupo C_{2h} sobre la base de las componentes (x, y, z) de un vector radial o de posición. Calcular los valores propios y vectores propios de cada uno de los operadores de simetría en forma matricial de esta representación. Interprete los resultados matemáticos (valores y vectores propios) obtenidos. Utilice el procedimiento descrito en el Apéndice para el cálculo de valores y vectores propios de un operador matricial.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Construyamos las tablas de multiplicación correspondientes a ambos conjuntos:

P	-1	-1	-1	-1
-1	1	1	1	1
-1	1	1	1	1
-1	1	1	1	1
-1	1	1	1	1

Q	1	-1	-1	-1
1	1	-1	-1	-1
-1	-1	1	1	1
-1	-1	1	1	1
-1	-1	1	1	1

El conjunto P no cumple la condición de cierre del grupo, es decir, no tiene estructura del grupo matemático. Por otro lado, el operador \hat{I} deja inalterada cualquier base monodimensional, y por ello el carácter $\chi(\Gamma(\hat{I}))$ de una representación monodimensional es siempre igual a 1. En el enunciado dicho carácter es -1 , lo cual es imposible.

Al comparar la tabla de multiplicación del grupo Q con la del C_{2h} (apartado 2.2) se advierte que ambos grupos no son homomorfos. Por ejemplo, en el grupo C_{2h} :

$$C_2i = \sigma_h$$

Estos elementos se asocian según el enunciado a los siguientes

elementos de $Q: C_2 \rightarrow -1, i \rightarrow -1$ y $\sigma_h \rightarrow -1$. Sin embargo, el producto:

$$(-1)(-1) = 1 \neq (-1)$$

como se indica en la tabla.

Los conjuntos P y Q no son representaciones del grupo C_{2h} .

2. Empleando las expresiones generales [12.21], [12.22] y [12.23], haciendo la asignación de ejes habitual que se muestra en la figura 8, y utilizando como sentido de giro positivo el de las agujas de un reloj, se obtiene la representación matricial siguiente:

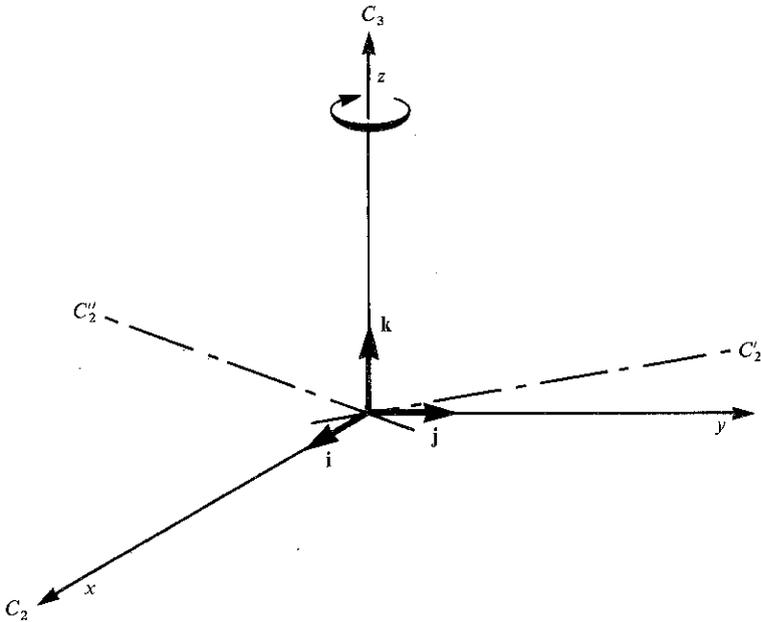


Figura 8

$$\Gamma(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \quad \Gamma(\hat{C}_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ;$$

$$\Gamma(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{C}_2') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} ;$$

$$\Gamma(\hat{C}_2'') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

3. Respuesta correcta: d).

4. Operaciones del grupo S_4 : $S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3 = S_4^{-1}, S_4^4 = I$. Según el criterio indicado en el Tema 10, el eje S_4 se hace coincidir con el eje z . Los orbitales p_x, p_y y p_z tienen simetría axial en torno a los ejes x, y y z , respectivamente; según la definición [12.4] sus propiedades de simetría son idénticas a las de los ejes cartesianos que figuran, respectivamente, como subíndices. Es más fácil determinar el resultado de la aplicación de los operadores de simetría sobre estos ejes de coordenadas que sobre las expresiones matemáticas de los orbitales p . Así, por ejemplo:

$$\begin{aligned} \hat{S}_4 x = -y &\Rightarrow \hat{S}_4 p_x = -p_y \\ \hat{S}_4 y = x &\Rightarrow \hat{S}_4 p_y = p_x \\ \hat{S}_4 z = -z &\Rightarrow \hat{S}_4 p_z = -p_z \end{aligned}$$

Se obtiene de esta manera rápidamente la representación:

$$\Gamma(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \Gamma(\hat{S}_4) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \Gamma(S_4^3) = \Gamma(\hat{S}_4^{-1}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

cuyo carácter es:

S_4	I	S_4	C_2	S_4^3
$\chi(\Gamma)$	3	-1	-1	-1

5. Operaciones del grupo C_4 : C_4 , $C_4^2 = C_2$, $C_4^3 = C_4^{-1}$ y $C_4^4 = I$. Según la simplificación introducida en el ejercicio anterior:

$$\{p_z\}$$

$$\hat{I}p_z = p_z ; \hat{C}_4p_z = p_z ; \hat{C}_2p_z = p_z ; \hat{C}_4^3p_z = p_z$$

$$\{p_x, p_y\}$$

$$\hat{I}p_x = p_x ; \hat{C}_4p_x = -p_y ; \hat{C}_2p_x = -p_x ; \hat{C}_4^3p_x = p_y$$

$$\hat{I}p_y = p_y ; \hat{C}_4p_y = p_x ; \hat{C}_2p_y = -p_y ; \hat{C}_4^3p_y = -p_x$$

El conjunto de orbitales $\{p_x, p_z\}$ no forma base para una representación bidimensional del grupo C_4 . Por ejemplo, al aplicar el operador \hat{C}_4 sobre p_x se obtiene $-p_y$ que no es un orbital del conjunto propuesto como base ni combinación lineal de sus elementos. Lo mismo sucede con el conjunto $\{p_y, p_z\}$. Sin embargo, el conjunto $\{p_x, p_y, p_z\}$ es base para una representación tridimensional de este grupo como indican los resultados obtenidos anteriormente. Hay que tener cuidado en la selección de los elementos propuestos como base de un grupo de simetría; no siempre reúnen las condiciones de base, como acabamos de ver.

Las representaciones posibles son:

C_4	I	C_4	C_2	C_4^3
$\Gamma(p_z)$	1	1	1	1
$\Gamma(p_x, p_y)$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & -1 \\ 1 & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix}$

6. Operaciones del grupo D_2 : $I, C_2(x), C_2(y), C_2(z)$. El orbital s tiene simetría esférica y no se altera al aplicarle las operaciones de simetría del grupo, los orbitales p_x, p_y y p_z se comportan como los ejes x, y y z , respectivamente. Obtenemos así:

$$\Gamma(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_2(x)) = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_2(y)) = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_2(z)) = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

Como vemos, todas las matrices de esta representación son diagonales (están factorizadas en bloques 1×1) y no es necesario aplicar ninguna transformación de semejanza. Los elementos de la diagonal principal forman por consiguiente cuatro representaciones mono-

dimensionales, y evidentemente irreducibles, del grupo D_2 . La representación Γ es reducible a suma directa de estas RI, que denominaremos $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4 :

D_2	I	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	
Γ_1	1	1	1	1	$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$
Γ_2	1	1	-1	-1	
Γ_3	1	-1	1	-1	
Γ_4	1	-1	-1	1	
$\chi(\Gamma)$	4	0	0	0	

El carácter de Γ es la suma de los caracteres de $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4 . En el siguiente tema se describirá un procedimiento general para reducir cualquier representación reducible de un grupo a suma de RI.

7. Utilizando las matrices de la representación Γ_5 del apartado 2.3 se evalúan los valores y vectores propios de cada operador.

\hat{I} . Valores propios:

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & & \\ & 1 - \lambda & \\ & & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$$

Vectores propios:

$$\begin{pmatrix} 1-1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-1 & 0 \\ 0 & 0 & 1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$0x + 0y + 0z = 0$$

x, y, z cualquier valor

Cualquier vector columna (x, y, z) es vector propio del operador \hat{I} .

Este resultado es lógico, pues los vectores propios de un operador no cambian de dirección por la acción de éste. Cualquier vector columna (x, y, z) queda inalterado al aplicarle \hat{I} (valor propio: 1)

$$\hat{I} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

\hat{C}_2 . Valores propios:

$$\begin{vmatrix} -1-\lambda & & \\ & -1-\lambda & \\ & & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0; (-1-\lambda)^2(1-\lambda) = 0; \lambda_1 = \lambda_2 = -1; \lambda_3 = 1$$

Vectores propios:

$$(\lambda_1 = \lambda_2 = -1)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{matrix} x, y \text{ cualquier valor} \\ z = 0 \end{matrix}$$

Cualquier vector sobre el plano xy (componente z nula) no cambiará de dirección por una rotación C_2 , según el eje z , sólo cambiará de sentido (valor propio: -1).

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ 0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(\lambda_3 = 1)$$

$$\begin{pmatrix} -2 & & \\ & -2 & \\ & & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{matrix} x = y = 0 \\ z \text{ cualquier valor} \end{matrix}$$

Cualquier vector sobre el eje z es vector propio del operador \hat{C}_2 . Como sabemos, estos vectores no cambian por una rotación en torno al eje z

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix}$$

(Valor propio: 1. No cambia ni la dirección ni el sentido)

\hat{i} . Valores propios:

$$\begin{vmatrix} -1-\lambda & & \\ & -1-\lambda & \\ & & -1-\lambda \end{vmatrix} = 0 ; (-1-\lambda)^3 = 0 ; \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = -1$$

Vectores propios:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; x, y, z \text{ cualquier valor}$$

Cualquier vector columna (x, y, z) es vector propio del operador \hat{i} ya que por aplicación de éste sólo cambia su sentido (valor propio: -1)

$$\hat{i} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{\sigma}_h$. Valores propios:

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & & \\ & 1-\lambda & \\ & & -1-\lambda \end{vmatrix} = 0 ; (1-\lambda)^2(-1-\lambda) = 0 ; \lambda_1 = \lambda_2 = 1 ; \lambda_3 = -1$$

Vectores propios:

$$(\lambda_1 = \lambda_2 = 1)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 0 & \\ & & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \begin{matrix} x, y \text{ cualquier valor} \\ z = 0 \end{matrix}$$

Cualquier vector sobre el plano $xy(\sigma_h)$ es vector propio de $\hat{\sigma}_h$, ya que una reflexión en dicho plano le deja inalterado (valor propio: 1)

$$\hat{\sigma}_h \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}$$

($\lambda_3 = -1$)

$$\begin{pmatrix} 2 & & \\ & 2 & \\ & & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \begin{matrix} x = y = 0 \\ z \text{ cualquier valor} \end{matrix}$$

Cualquier vector sobre el eje z (perpendicular al plano σ_h) es vector propio de $\hat{\sigma}_h$; la aplicación de este operador sólo cambia su sentido (valor propio: -1)

$$\hat{\sigma}_h \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix}$$

