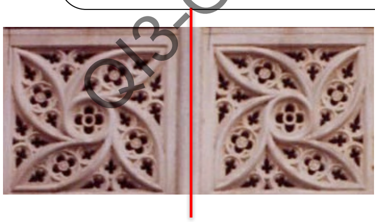
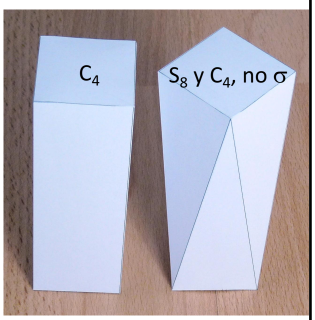
SIMETRÍA MOLECULAR Y TEORÍA DE GRUPOS

EJEMPLOS DE FIGURAS CON SIMETRÍA

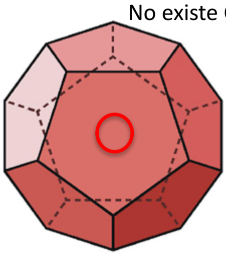


Plano de simetría

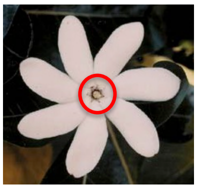


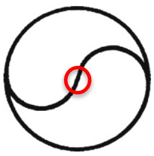
Ejes

Eje impropio (S_{10})
No existe C_{10} ni σ



Eje propio (C_7)





Centro de inversión

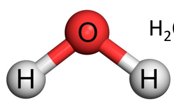
ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRÍA

Elemento de simetría (símbolo)		Operación de simetría (símbolo)
		Identidad E
Plano de simetría σ		Reflexión σ
Centro de inversión i	Los **ELEMENTOS** de simetría generan las **OPERACIONES** de simetría	Inversión i
Eje propio (orden n) C_n		Rotación propia C_n^m
Eje impropio (orden n) S_n		Rotación impropia S_n^m

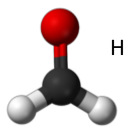
PLANOS DE SIMETRÍA Y REFLEXIONES

- El plano de simetría **SIEMPRE** cruza la molécula
- Los átomos que no están contenidos en el plano siempre aparecen por parejas
- En las moléculas planas, el plano molecular constituye un plano de simetría
- El plano sólo genera **UNA** operación, la **REFLEXIÓN**
- Puede haber **VARIOS** planos de simetría

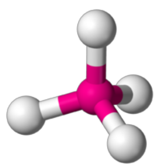
$$\sigma^n = \begin{cases} E \text{ si n = par} \\ \sigma \text{ si n = impar} \end{cases}$$



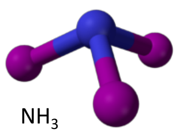
H_2O



HCHO

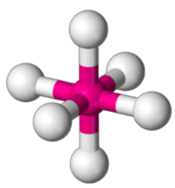


CH_4



NH_3

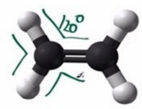
SF_6



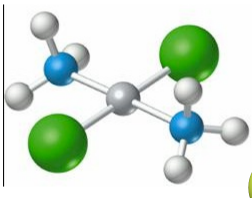
CENTRO DE SIMETRIA E INVERSIÓN

- Es **SIEMPRE** interior a la molécula
- Los átomos no coincidentes con el centro siempre aparecen por parejas
- Puede no coincidir con ningún átomo de la molécula
- El centro de simetría es **ÚNICO** y sólo genera **UNA** operación, la **INVERSIÓN**

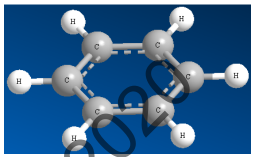
$$i^n = \begin{cases} E \text{ si n = par} \\ i \text{ si n = impar} \end{cases}$$



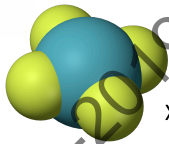
C_2H_4



$PtCl_2(NH_3)_2$



C_6H_6



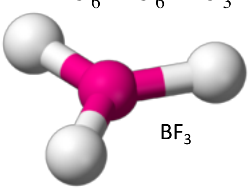
XeF_4

EJES PROPIOS Y ROTACIONES PROPIAS

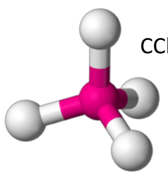
- El **ORDEN** (n) de un eje propio es el número de veces que la molécula coincide consigo misma tras un giro de 360º alrededor del mismo
- O: con un giro de (360/n)º alrededor del eje la molécula ya coincide consigo misma
- Un eje propio de orden **n** genera **n-1** operaciones de rotación
- Los átomos externos al eje aparecen **n** veces en la molécula
- Puede haber **VARIOS** ejes de simetría

Operaciones generadas por un eje C_6

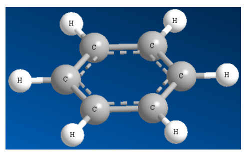
$$C_6^1 \quad C_6^2 = C_3^1 = C_3 \quad C_6^3 = C_2^1 = C_2 \quad C_6^4 = C_3^2 \quad C_6^5 \quad C_6^6 = E$$



BF_3



CCl_4



C_6H_6

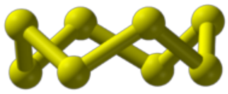
EJES IMPROPIOS Y ROTACIONES IMPROPIAS

S_n

- Están constituidos por un eje y un plano perpendicular al mismo
- La operación se consigue girando respecto al eje y posteriormente reflejando en el plano perpendicular al eje, o al contrario
- El eje y el plano **NO** tienen por qué tener existencia por separado

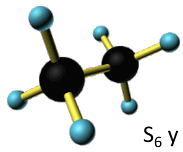
$$n = \begin{Bmatrix} par \\ impar \end{Bmatrix} genera \begin{Bmatrix} n \\ 2n \end{Bmatrix} rotaciones\ impropias\ y \begin{Bmatrix} no \\ si \end{Bmatrix} requiere\ que\ C_n\ \mathrm{y}\ \sigma\ tengan\ existencia\ por\ separado$$

S_8



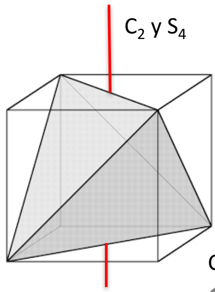
S_8 y C_4, no σ

C_2H_6

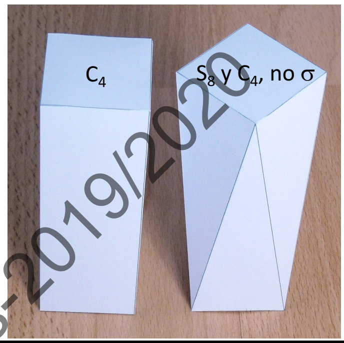


S_6 y C_3, no σ

C_2 y S_4



CH_4



EJES, PLANOS Y CENTRO

C_n

- Las rotaciones se efectúan en el SENTIDO de las agujas del reloj
- Si hay varios ejes de simetría, se denomina **PRINCIPAL** al de orden máximo
- Sólo hay **UN** eje PRINCIPAL
- Un eje C_n genera (n-1) rotaciones distintas, pues la última coincide con E

σ

- Un plano **HORIZONTAL** σ_h es **PERPENDICULAR** al eje principal
- Un plano **VERTICAL** σ_v **CONTIENE** al eje principal C_n
- Un plano **DIEDRO** σ_d bisecta al ángulo entre dos ejes C_2 perpendiculares a C_n
- Un plano sólo genera una operación, pues σ^2=E

i

- El centro de inversión *i*, si existe, coincide con el centro de masas de la molécula
- El centro de inversión sólo genera una operación, pues i^2=E

S_n

- La presencia de un eje S_n **NO** implica **NECESARIAMENTE** la existencia de un eje C_n colineal y de un plano perpendicular al mismo
- Un eje S_1 equivale a un plano de reflexión σ
- Un eje S_2 equivale a un centro de inversión *i*

CONCEPTOS

El conjunto de **TODAS** las operaciones de simetría generadas por **TODOS** los elementos de simetría de una molécula constituye un **GRUPO**

GRUPO: Colección o conjunto de elementos relacionados por reglas o propiedades

$$\begin{aligned}&\text{interna}: A,B \in G \Rightarrow A*B \in G\\&\text{existencia de la identidad}: A*E = E*A = A\\&\text{propiedad asociativa}: A*(B*C) = (A*B)*C\\&\text{existencia de recíproco}: \forall A \in G, \exists B / A*B = B*A = E\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&[A*B]^{-1} = B^{-1}*A^{-1}\\&\text{conmutativo o abeliano}: A*B = B*A\end{aligned}$$

ORDEN: Número de elementos del grupo

SUBGRUPO: Subconjunto con propiedades de grupo

GRUPO CÍCLICO: El generado por sucesivas potencias de un elemento

ELEMENTOS CONJUGADOS: A y B conjugados si $B = X^{-1} \cdot A \cdot X$

CLASE: Conjunto de elementos conjugados entre sí

OPERACIONES DEL GRUPO A TRAVÉS DE UNA TABLA DE MULTIPLICAR

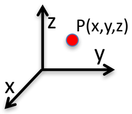
1º ↓ (columna), 2º → (fila)

G	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

$$B*A = E$$

- En cada fila y en cada columna aparecen UNA SOLA VEZ todos los elementos del grupo
- No hay dos filas o dos columnas idénticas
- La identidad (E) corresponde a aquella fila idéntica a la de encabezado
- El elemento identidad (E) aparece en todas las filas y columnas, es decir, cada elemento tiene su recíproco

PRODUCTO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA



$$\left.\begin{aligned}
E[x,y,z] &= (x,y,z)\\
C_2^x[x,y,z] &= (x,-y,-z)\\
C_2^y[x,y,z] &= (-x,y,-z)\\
C_2^z[x,y,z] &= (-x,-y,z)\\
i[x,y,z] &= (-x,-y,-z)\\
\sigma_{xy}[x,y,z] &= (x,y,-z)\\
\sigma_{xz}[x,y,z] &= (x,-y,z)\\
\sigma_{yz}[x,y,z] &= (-x,y,z)
\end{aligned}\right\}$$

	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2^x	C_2^x	E	C_2^z	C_2^y	σ_{yz}	σ_{xz}	σ_{xy}	i
C_2^y	C_2^y	C_2^z	E	C_2^x	σ_{xz}	σ_{yz}	i	σ_{xy}
C_2^z	C_2^z	C_2^y	C_2^x	E	σ_{xy}	i	σ_{yz}	σ_{xz}
i	i	σ_{yz}	σ_{xz}	σ_{xy}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
σ_{xy}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	i	C_2^z	E	C_2^x	C_2^y
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{xy}	i	σ_{yz}	C_2^y	C_2^x	E	C_2^z
σ_{yz}	σ_{yz}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	C_2^x	C_2^y	C_2^z	E

RELACIONES ENTRE ELEMENTOS Y OPERACIONES

$C_n * C_m = C_p$

$\sigma_A * \sigma_B = C_n$

σ_A, σ_B forman un ángulo α,
el ángulo del eje C_n es 2α
C_n es la intersección de los planos σ_A y σ_B

Si $\exists\ C_n \in \sigma \quad \Rightarrow \quad \exists\ n$ planos separados $2\pi / 2n$

$C_2 * C_2' = C_n$

C_2, C_2' forman un ángulo α
C_n es perpendicular al plano (C_2, C_2')
el ángulo del eje C_n es 2α

Si $\exists\ C_n$ y $\sigma \quad \Rightarrow \quad \exists\ i$

Si $n =$ par, C_n es perpendicular al plano σ

OPERACIONES CONMUTATIVAS

- Dos rotaciones alrededor del mismo eje
- Reflexiones en planos perpendiculares entre sí
- Inversión y rotación
- Inversión y reflexión
- Dos rotaciones C_2 alrededor de ejes perpendiculares entre sí
- Rotación y reflexión en el plano perpendicular al eje de rotación

GRUPOS CÍCLICOS

G	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

C_4	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2

SUBGRUPOS

G	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

$$Grupo: (E,A,B,C)$$
$$Subgrupos \quad (E)$$
$$(E,A)$$
$$(E,B)$$
$$(E,C)$$

	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2^x	C_2^x	E	C_2^z	C_2^y	σ_{yz}	σ_{xz}	σ_{xy}	i
C_2^y	C_2^y	C_2^z	E	C_2^x	σ_{xz}	σ_{yz}	i	σ_{xy}
C_2^z	C_2^z	C_2^y	C_2^x	E	σ_{xy}	i	σ_{yz}	σ_{xz}
i	i	σ_{yz}	σ_{xz}	σ_{xy}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
σ_{xy}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	i	C_2^z	E	C_2^x	C_2^y
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{xy}	i	σ_{yz}	C_2^y	C_2^x	E	C_2^z
σ_{yz}	σ_{yz}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	C_2^x	C_2^y	C_2^z	E

El orden del grupo es un múltiplo del orden del subgrupo
La identidad (E) constituye un subgrupo en todos los grupos
Todos los subgrupos contienen a la indentidad (E)

ELEMENTOS CONJUGADOS Y CLASES DE SIMETRÍA

A y B son conjugados si se cumple que: $B = X^{-1} * A * X, \quad X \in G$

Cada elemento está conjugado consigo mismo $A = X^{-1} * A * X$

Si A está conjugado de B, B lo está con A

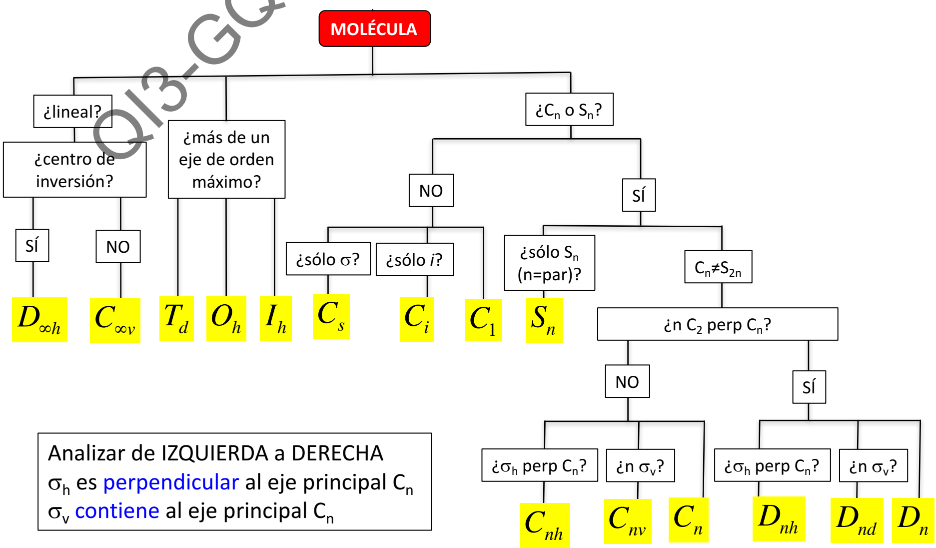
$$A = X^{-1} * B * X$$
$$B = Y^{-1} * A * Y, \quad Y \in G$$

Si A está conjugado con B y con C, B y C están conjugados entre sí

$$\left.\begin{array}{l} A = X^{-1} * B * X \\ A = Y^{-1} * C * Y \end{array}\right\} \Rightarrow \exists T / B = T^{-1} * C * T$$

- El conjunto de elementos conjugados entre sí constituye una **CLASE DE SIMETRÍA**
- Los órdenes (número de elementos) de las clases son divisores del orden del grupo

DETERMINACIÓN DEL GRUPO PUNTUAL



MATRICES

MATRIZ

- Disposición rectangular de números
- Si el número de filas es igual al de columnas, es una matriz **CUADRADA**

Permiten simplificar el estudio de las transformaciones de simetría

PRODUCTO DE MATRICES

El número de **COLUMNAS** de la primera debe ser igual al número de **FILAS** de la segunda

$$\left.\begin{array}{l}[a_{nm}]*[b_{mp}]=[c_{np}] \\ [a_{nn}]*[b_{nn}]=[c_{nn}]\end{array}\right\} c_{ij}=\sum_{r=1}^{n} a_{ir}\cdot b_{rj}$$

$$\begin{bmatrix} 3 & 4 \\ 2 & -1 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 4 & 3 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 22 & 12 \\ 0 & -3 \end{bmatrix}$$

MATRICES DIAGONALES: PRODUCTO Y CARÁCTER O TRAZA

- Son matrices cuadradas que poseen "bloques" cuyos elementos no son todos cero a lo largo de la diagonal principal; todos los elementos externos a estos bloques son **cero**.
- El producto de dos matrices diagonales es otra matriz diagonal
- Si para dos matrices cuadradas de la misma dimensión los bloques tienen sucesivamente las mismas dimensiones, la matriz producto se puede calcular multiplicando los bloques correspondientes por separado

$$\left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 \end{array}\right]$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$$

$$\left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 \end{array}\right]\cdot\left[\begin{array}{cc|c} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 3 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right]=\left[\begin{array}{cc|c} 4 & 1 & 0 \\ 8 & 7 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 \end{array}\right]$$

$$[3]\cdot[1]=[3]$$

CARÁCTER O TRAZA

Suma de los elementos de la diagonal principal

$$\chi_A=\sum_j a_{jj}$$

Si $C=A\cdot B,\ D=B\cdot A \Rightarrow \chi_C=\chi_D$

Si $R=Q^{-1}\cdot P\cdot Q \Rightarrow \chi_R=\chi_P$

MATRICES Y OPERACIONES DE SIMETRÍA

Identidad

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Rotación propia (z=eje de giro)

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & sen\alpha & 0 \\ -sen\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z \end{bmatrix}$$

Inversión

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

Rotación impropia (z=eje de giro)

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & sen\alpha & 0 \\ -sen\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ -z \end{bmatrix}$$

Reflexión

σ_{xy}

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

σ_{xz}

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

σ_{yz}

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

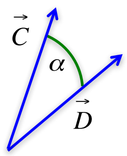
PRODUCTO DE MATRICES Y PRODUCTO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\alpha & sen\alpha & 0 \\ -sen\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \cdot \sigma_{yz} = \sigma_{yz} \cdot \sigma_{xz} = C_2(z) \quad \text{con} \quad \alpha = \pi$$

El producto de dos reflexiones es equivalente a una rotación propia alrededor del eje intersección de ambos planos; el ángulo de giro es el doble del ángulo que forman entre sí los planos. Es conmutativo.

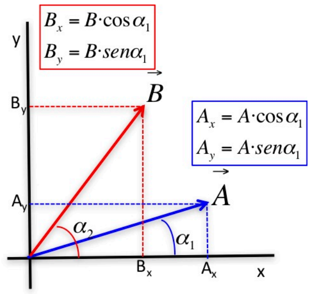
VECTORES: PRODUCTO ESCALAR



módulo

$$\vec{C}\cdot\vec{D} = C\cdot D\cdot\cos\alpha$$

$$\alpha = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \text{producto escalar} = 0 \Rightarrow \textit{ortogonales}$$



$$\vec{A}\cdot\vec{B} = A\cdot B\cdot\cos(\alpha_2 - \alpha_1) =$$
$$A\cdot B\cdot[\cos\alpha_2\cdot\cos\alpha_1 + sen\alpha_2\cdot sen\alpha_1] =$$
$$(A\cdot\cos\alpha_1)\cdot(B\cdot\cos\alpha_2) + (A\cdot sen\alpha_1)\cdot(B\cdot sen\alpha_2) =$$
$$A_x\cdot B_x + A_y\cdot B_y$$

$$\boxed{\vec{A}\cdot\vec{B} = \sum_i A_i\cdot B_i}$$

$$\boxed{\sum_i A_i\cdot B_i = 0 \Rightarrow \textit{ortogonalidad}}$$

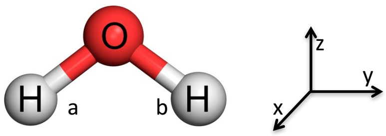
REPRESENTACIÓN MATRICIAL DE GRUPOS

Una **REPRESENTACIÓN** es un conjunto de **MATRICES**, cada una de las cuales corresponde a una **OPERACIÓN** del grupo, que pueden combinarse entre sí al igual que se combinan las operaciones de simetría del grupo.

El número de representaciones es infinito. El conjunto de elementos o "cosas" que se toman para establecer la representación se denomina **BASE**

Coordenadas de los átomos
Orbitales atómicos
Vibraciones moleculares
…

AGUA: MATRICES PARA UNA BASE CONSTITUIDA POR SUS ÁTOMOS



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}

$\boxed{E}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix} \xrightarrow{E} \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix}$$

$\boxed{C_2}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{bmatrix} O \\ H_b \\ H_a \end{bmatrix}$$

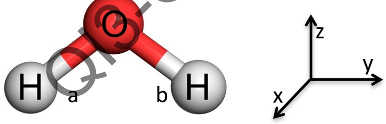
$\boxed{\sigma_{xz}}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} O \\ H_b \\ H_a \end{bmatrix}$$

$\boxed{\sigma_{yz}}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{yz}} \begin{bmatrix} O \\ H_a \\ H_b \end{bmatrix}$$

AGUA: MATRICES PARA UNA BASE CONSTITUIDA POR SUS OAs



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}

$\boxed{E}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix} \xrightarrow{E} \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix}$$

$\boxed{C_2}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{bmatrix} s(O) \\ -p_x(O) \\ -p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_b) \\ s(H_a) \end{bmatrix}$$

$\boxed{\sigma_{xz}}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ -p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_b) \\ s(H_a) \end{bmatrix}$$

$\boxed{\sigma_{yz}}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} s(O) \\ p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{yz}} \begin{bmatrix} s(O) \\ -p_x(O) \\ p_y(O) \\ p_z(O) \\ s(H_a) \\ s(H_b) \end{bmatrix}$$

REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES (I)

Matrices de una representación

$$X \qquad\qquad\qquad\qquad X'$$

$$\begin{matrix} E \\ A \\ B \\ C \end{matrix} \xrightarrow{\text{transformación de similitud}} \begin{matrix} E' = Q^{-1}\cdot E\cdot Q \\ A' = Q^{-1}\cdot A\cdot Q \\ B' = Q^{-1}\cdot B\cdot Q \\ C' = Q^{-1}\cdot C\cdot Q \end{matrix}$$

TAMBIÉN son matrices de una representación

Si las matrices E', A', B', C', ... están **DIAGONALIZADAS** y **BLOQUEADAS** por igual (es decir, la dimensión del primer bloque es la misma para todas las matrices *X'*, la dimensión del segundo bloque es la misma para todas las matrices *X'*, ...), para multiplicar las matrices *X'* será suficiente multiplicar los bloques entre sí.

REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES (II)

$$A' = \begin{bmatrix} a'_{11} & a'_{12} & & & & \\ a'_{21} & a'_{22} & & & & \\ & & a'_{33} & & & \\ & & & a'_{44} & a'_{45} & a'_{46} \\ & & & a'_{54} & a'_{55} & a'_{56} \\ & & & a'_{64} & a'_{65} & a'_{66} \end{bmatrix} \quad B' = \begin{bmatrix} b'_{11} & b'_{12} & & & & \\ b'_{21} & b'_{22} & & & & \\ & & b'_{33} & & & \\ & & & b'_{44} & b'_{45} & b'_{46} \\ & & & b'_{54} & b'_{55} & b'_{56} \\ & & & b'_{64} & b'_{65} & b'_{66} \end{bmatrix} \quad D' = \begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{12} & & & & \\ d'_{21} & d'_{22} & & & & \\ & & d'_{33} & & & \\ & & & d'_{44} & d'_{45} & d'_{46} \\ & & & d'_{54} & d'_{55} & d'_{56} \\ & & & d'_{64} & d'_{65} & d'_{66} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{12} \\ d'_{21} & d'_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a'_{11} & a'_{12} \\ a'_{21} & a'_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b'_{11} & b'_{12} \\ b'_{21} & b'_{22} \end{bmatrix} \qquad D' = A'\cdot B'$$

$$\begin{bmatrix} d'_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a'_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b'_{33} \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} d'_{44} & d'_{45} & d'_{46} \\ d'_{54} & d'_{55} & d'_{56} \\ d'_{64} & d'_{65} & d'_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a'_{44} & a'_{45} & a'_{46} \\ a'_{54} & a'_{55} & a'_{56} \\ a'_{64} & a'_{65} & a'_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b'_{44} & b'_{45} & b'_{46} \\ b'_{54} & b'_{55} & b'_{56} \\ b'_{64} & b'_{65} & b'_{66} \end{bmatrix}$$

REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES (III)

El conjunto de matrices E, A, B, C, … constituyen una **REPRESENTACIÓN REDUCIBLE**, dado que es posible, mediante una matriz Q, transformarlo en un nuevo conjunto de matrices (E’, A’, B’, C’, …), cada una de las cuales puede separarse en bloques de menor dimensión:

$$A' = Q^{-1} * A * Q$$

Una **REPRESENTACIÓN IRREDUCIBLE** es aquélla para la que no es posible encontrar ninguna matriz Q que permita realizar dicha transformación

TEOREMA DE GRAN ORTOGONALIDAD

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] \cdot [\Gamma_i(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i \cdot l_j}} \delta_{ij} \cdot \delta_{mm'} \cdot \delta_{nn'}$$

h	orden del grupo
l_i	dimensión de la representación "i"
R	operación del grupo
$\Gamma_i(R)_{mn}$	elemento de la fila "m" y columna "n" de la matriz de la operación "R" en la representación irreducible "i"
$[\Gamma_i(R)_{m'n'}]^*$	elemento conjugado, en el caso de que hubiese términos imaginarios
δ_{ij}	delta de Kronecker $\begin{cases} =1 \text{ si } i=j \\ =0 \text{ si } i \neq j \end{cases}$

CONSECUENCIAS DEL TEOREMA DE GRAN ORTOGONALIDAD

1. La suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles es igual al orden del grupo $\sum_i l_i^2 = h$
2. La suma de los cuadrados de los caracteres de cualquier representación irreducible es igual al orden del grupo $\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$
3. Los vectores cuyas componentes son los caracteres de dos representaciones irreducibles distintas son ortogonales $\sum_R \chi_i(R)\cdot\chi_j(R) = 0$
4. Los caracteres de todas las representaciones (reducibles o irreducibles) que pertenecen a operaciones de la misma clase de simetría son iguales
5. El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de simetría del grupo

RELACIÓN ENTRE REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES

El carácter de la matriz de la operación *R* en una representación reducible es:

$$\chi(R) = \sum_j a_j \cdot \chi_j(R)$$

a_j = número de veces que el bloque "j" de la representación irreducible "R" aparecerá en la diagonal cuando se obtenga la representación irreducible.

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\cdot\chi_i(R)$$

$\chi(R)$ = carácter de la representación reducible

$\chi_i(R)$ = carácter de la representación irreducible

Número de veces que la representación irreducible (i) aparece en la representación reducible, calculado sólo a partir de los caracteres de cada representación

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
I_1	1	1	1
I_2	1	1	-1
I_3	2	-1	0
R	5	2	1

$$a_1 = \left(\frac{1}{6}\right)\cdot[1\cdot1\cdot5 + 2\cdot1\cdot2 + 3\cdot1\cdot1] = 2$$

$$a_2 = \left(\frac{1}{6}\right)\cdot[1\cdot1\cdot5 + 2\cdot1\cdot2 + 3\cdot(-1)\cdot1] = 1$$

$$a_3 = \left(\frac{1}{6}\right)\cdot[1\cdot2\cdot5 + 2\cdot(-1)\cdot2 + 3\cdot0\cdot1] = 1$$

$$R = 2I_1 + I_2 + I_3$$

TABLAS DE CARACTERES

Símbolo del grupo

Elementos del grupo, agrupados por clases

Bases para las representaciones

Representaciones irreducibles

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Funciones lineales, rotaciones	Funciones cuadráticas
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

Caracteres de las irreducibles

Orbitales *p*, desplazamientos a lo largo de los ejes, rotaciones alrededor de los ejes, …

Orbitales *d*

SIMBOLOGÍA DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES

A	Monodimensional simétrica respecto a la rotación alrededor del eje de orden máximo C_n
B	Monodimensional antisimétrica respecto a la rotación alrededor del eje de orden máximo C_n
E	Bidimensional
T (o F)	Tridimensional
$[\ ]_1$	Simétrica respecto a la rotación alrededor de un eje C_2 perpendicular a C_n (si no hay C_2, respecto a la reflexión en un plano σ_v)
$[\ ]_2$	Antisimétrica respecto a la rotación alrededor de un eje C_2 perpendicular a C_n (si no hay C_2, respecto a la reflexión en un plano σ_v)
[ ]'	Simétrica respecto a la reflexión en un plano σ_h
[ ]''	Antisimétrica respecto a la reflexión en un plano σ_h
$[\ ]_g$	Simétrica respecto a la inversión *i*
$[\ ]_u$	Antisimétrica respecto a la inversión *i*

TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA (I)

$$H\cdot\Psi = E\cdot\Psi \qquad \begin{cases}\Psi = \text{ función propia = autofunción}\\ E = \text{ valor propio = autovalor}\end{cases}$$

Si dos o más partículas (núcleos, electrones) de una molécula permanecen inalterados (son intercambiables) por una operación de simetría, H y E no varían

Cualquier operador de simetría "conmuta" con H $\quad R\cdot H = H\cdot R$

Si a varias funciones de onda corresponde la misma energía, las funciones son **degeneradas**

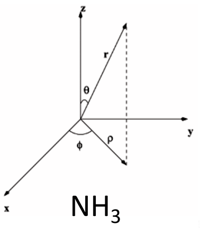
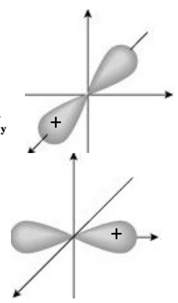
Cualquier combinación lineal de funciones de onda degeneradas es solución de la ecuación de onda

$$\boxed{H\cdot\sum_{j=1}^{j=k} a_{ij}\Psi_{ij}} = H\cdot a_{i1}\Psi_{i1} + H\cdot a_{i2}\Psi_{i2} + \ldots + H\cdot a_{ik}\Psi_{ik} =$$
$$= a_{i1}H\Psi_{i1} + a_{i2}H\Psi_{i2} + \ldots + a_{ik}H\Psi_{ik} =$$
$$= a_{i1}E_i\Psi_{i1} + a_{i2}E_i\Psi_{i2} + \ldots + a_{ik}E_i\Psi_{ik} =$$
$$= \boxed{E_i\sum_{j=1}^{j=k} a_{ij}\Psi_{ij}}$$

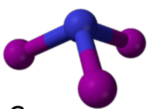
TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA (II)

Las **AUTOFUNCIONES** de una molécula son una **BASE** para representaciones **IRREDUCIBLES** del grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula

$$\left.\begin{matrix}\theta_1\\ \varphi_1\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{operación de } C_{3v}} \left\{\begin{matrix}\theta_2\\ \varphi_2\end{matrix}\right.$$

NH_3



C_{3v}

$$\Psi(p_x) = sen\theta\cdot\cos\varphi$$
$$\Psi(p_y) = sen\theta\cdot sen\varphi$$

$$\left.\begin{matrix}\theta_1\\ \varphi_1\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E} \left\{\begin{matrix}\theta_2 = \theta_1\\ \varphi_2 = \varphi_1\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}\theta_1\\ \varphi_1\end{matrix}\right\} \xrightarrow{C_3(z)} \left\{\begin{matrix}\theta_2 = \theta_1\\ \varphi_2 = \varphi_1 + \dfrac{2\pi}{3} \Rightarrow \begin{cases} sen\varphi_2 = sen\left(\varphi_1 + \dfrac{2\pi}{3}\right)\\ \cos\varphi_2 = \cos\left(\varphi_1 + \dfrac{2\pi}{3}\right)\end{cases}\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}\theta_1\\ \varphi_1\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \left\{\begin{matrix}\theta_2 = \theta_1\\ \varphi_2 = -\varphi_1 \Rightarrow \begin{cases} sen\varphi_2 = sen(-\varphi_1)\\ \cos\varphi_2 = \cos(-\varphi_1)\end{cases}\end{matrix}\right.$$

TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA (III)

IDENTIDAD

$$E[p_x] = E[sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot \cos\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1 = p_x$$
$$E[p_y] = E[sen\theta_1 \cdot sen\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot sen\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot sen\varphi_1 = p_y$$

$$\therefore E\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$$\chi(E) = 2$$

REFLEXIÓN

$$\sigma_{xz}[p_x] = \sigma_{xz}[sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot \cos\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot \cos(-\varphi_1) = sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1 = p_x$$
$$\sigma_{xz}[p_y] = \sigma_{xz}[sen\theta_1 \cdot sen\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot sen\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot sen(-\varphi_1) = sen\theta_1 \cdot (-sen\varphi_1) = -p_y$$

$$\therefore \sigma_{xz}\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ -p_y \end{bmatrix}$$

$$\chi(\sigma_{xz}) = 0$$

TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA (IV)

ROTACIÓN

$$C_3[p_x] = C_3[sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot \cos\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot \cos\left(\varphi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) =$$
$$= sen\theta_1 \cdot \left[\cos\varphi_1 \cdot \cos\frac{2\pi}{3} - sen\varphi_1 \cdot sen\frac{2\pi}{3}\right] = sen\theta_1 \cdot \left[\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \cos\varphi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} sen\varphi_1\right] =$$
$$= -\frac{1}{2} sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1 = -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y$$
$$C_3[p_y] = C_3[sen\theta_1 \cdot sen\varphi_1] = sen\theta_2 \cdot sen\varphi_2 = sen\theta_1 \cdot sen\left(\varphi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) =$$
$$sen\theta_1 \cdot \left[sen\varphi_1 \cdot \cos\frac{2\pi}{3} + \cos\varphi_1 \cdot sen\frac{2\pi}{3}\right] = sen\theta_1 \cdot \left[\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot sen\varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cos\varphi_1\right] =$$
$$= -\frac{1}{2} sen\theta_1 \cdot sen\varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} sen\theta_1 \cdot \cos\varphi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y$$

$$\therefore C_3\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \\ \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y \end{bmatrix}$$

$$\chi(C_3) = -1$$

TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA (V)

operación	E	C_3	σ_v
caracter	2	-1	0

- Son los caracteres de la **representación irreducible E**
- Por tanto, los orbitales **(p_x,p_y)** del nitrógeno constituyen una **base** para la **representación E** del NH_3 en el grupo puntual C_{3v}
- No podemos "separar" p_x de p_y, se comportan "conjuntamente" en esta simetría

PRODUCTO DIRECTO (I)

- R = operación de simetría del grupo al que pertenece una molécula
- $(X_1, X_2, \ldots X_m)$ y $(Y_1, Y_2, \ldots Y_m)$ = dos conjuntos de funciones que son bases para representaciones del grupo

$$\left.\begin{aligned} RX_i &= \sum_{j=1}^{j=m} x_{ji} X_j \\ RY_k &= \sum_{i=1}^{i=n} y_{ik} Y_i \end{aligned}\right\} RX_iY_k = \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} x_{ji} y_{ik} X_j Y_i = \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} z_{ji,ik} X_j Y_i$$

- El conjunto de funciones X_jY_i se denomina **PRODUCTO DIRECTO** de X_j e Y_i y también forma una base para una representación del grupo
- $z_{jl,ik}$ son los elementos de una matriz [Z] de orden (mn)x(mn)

PRODUCTO DIRECTO (II)

- El **PRODUCTO DIRECTO** de dos representaciones del grupo es **OTRA** representación
- Los caracteres de la representación el producto directo son iguales a los productos de los caracteres de las representaciones factor
- El producto directo es, por lo general, una representación **REDUCIBLE**

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	−1	−1	
B_1	1	1	−1	1	−1	
B_2	1	1	−1	−1	1	
E	2	−2	0	0	0	
$A_1 \cdot A_2$	1	1	1	−1	−1	$= A_2$
$B_1 \cdot E$	2	−2	0	0	0	$= E$
E^2	4	4	0	0	0	$= A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

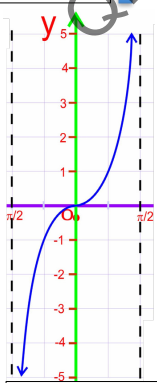
APLICACIONES DEL PRODUCTO DIRECTO

Resolución de problemas de mecánica cuántica molecular, interpretación de espectros, etc.

$y = tg(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot dx = 0 \Leftrightarrow f(x) \text{ es una función } impar \Leftrightarrow f(x) = -f(-x)$$

$$\int f_A f_B \, d\tau \neq 0$$



$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} tg(x) \cdot dx = 0$$

- Si el integrando es **INVARIANTE** respecto a **TODAS** las operaciones del grupo al que pertenece la molécula o, si se expresa como un suma de términos, alguno de éstos lo es
- Es equivalente a decir que el integrando forma una **BASE** para la representación irreducible **COMPLETAMENTE SIMÉTRICA** del grupo
- Esto sólo ocurre cuando las dos funciones **TIENEN LA MISMA SIMETRÍA** (pertenecen a la **MISMA** representación irreducible)

INTENSIDAD de las TRANSICIONES ESPECTRALES

$\psi_i \rightarrow \psi_j \quad I \propto \int \psi_i \mu \psi_j \, d\tau$

μ = operador de momento de transición

I $\neq 0 \Leftrightarrow$ la simetría del producto directo $\psi_i \mu \psi_j$

contiene a la representación totalmente simétrica $\Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow$ la simetría del producto directo $\psi_i \psi_j$ es la misma que la de μ