

# Capítulo 1

## Simetría molecular y representación matricial de los grupos puntuales de simetría

Geometría molecular. Simetría puntual, elementos y operaciones de simetría. Grupos de operaciones de simetría. Los grupos de simetría molecular. Simetría de moléculas prototipo. Teoría de las representaciones matriciales de los grupos. Tablas de caracteres de los grupos puntuales de simetría. Producto directo de representaciones. Base de vectores propios de las *irreps* de un grupo. Operadores de proyección. Aplicaciones: actividad óptica, propiedades vectoriales y tensoriales, vibraciones moleculares.

## Geometría molecular

Una molécula existe en el espacio 3D ordinario. Para describir la posición de una partícula (átomo, electron, ...) necesitamos: (1) un origen; (2) 3 vectores independientes que formen una *base* del espacio 3D; y (3) el vector de la partícula:

$$\vec{R}_i = X_i \vec{u}_x + Y_i \vec{u}_y + Z_i \vec{u}_z = \begin{pmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \underline{\underline{u}} \underline{\underline{X}}_i. \quad (1)$$

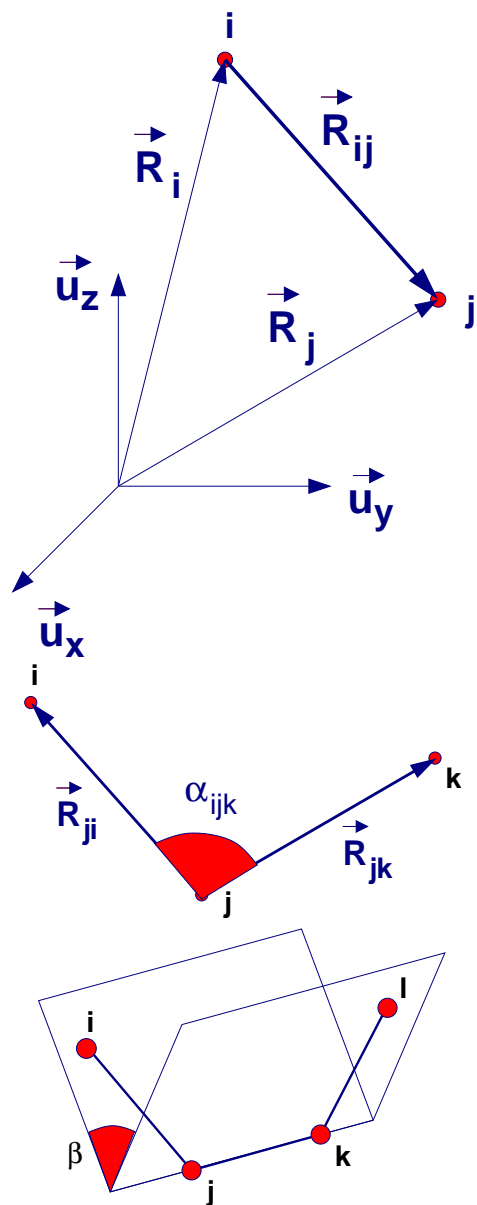
Al tratar con sistemas moleculares emplearemos un *sistema de coordenadas cartesiano*:

$${}^t \underline{\underline{u}} \underline{\underline{u}} = \underline{\underline{G}} = \underline{\underline{1}}, \quad (2)$$

lo que hace más simple el cálculo de productos de vectores:

$$\text{Producto escalar: } \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j = {}^t \underline{\underline{X}}_i \underline{\underline{G}} \underline{\underline{X}}_j = \dots = X_i X_j + Y_i Y_j + Z_i Z_j, \quad (3)$$

$$\text{Producto vectorial: } \vec{R}_i \times \vec{R}_j = \begin{vmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \\ X_i & Y_i & Z_i \\ X_j & Y_j & Z_j \end{vmatrix}. \quad (4)$$



Centro de masas (CM):

$$\vec{R}_{\text{CM}} = \frac{\sum_i M_i \vec{R}_i}{\sum_i M_i}. \quad (5)$$

Distancia entre dos átomos  $ij$ :

$$\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i, \quad R_{ij} = \sqrt{\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{ij}}. \quad (6)$$

Ángulo formado por tres átomos  $ijk$ :

$$\vec{R}_{ji} \cdot \vec{R}_{jk} = R_{ji} R_{jk} \cos \alpha_{ijk}, \quad (7)$$

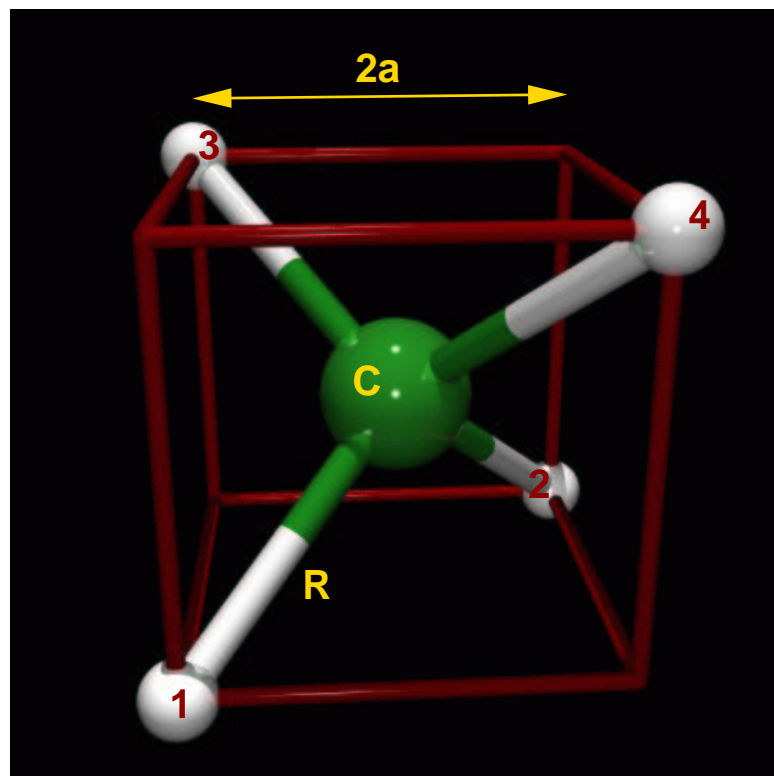
$$|\vec{R}_{ji} \times \vec{R}_{jk}| = R_{ji} R_{jk} \sin \alpha_{ijk}. \quad (8)$$

Ángulo diedro formado por cuatro átomos  $ijkl$ :

$$\vec{R}_{ijk} \cdot \vec{R}_{jkl} = R_{ijk} R_{jkl} \cos \beta_{ijkl}, \quad (9)$$

donde

$$\vec{R}_{ijk} = \vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jk}, \quad \vec{R}_{jkl} = \vec{R}_{jk} \times \vec{R}_{kl}. \quad (10)$$

Ejemplo: CH<sub>4</sub>

Átomo	$x$	$y$	$z$	Masa
C	0	0	0	$m_C$
H1	$+a$	$-a$	$-a$	$m_H$
H2	$-a$	$+a$	$-a$	$m_H$
H3	$-a$	$-a$	$+a$	$m_H$
H4	$+a$	$+a$	$+a$	$m_H$
C.M.	0	0	0	$m_C + 4m_H$

Vector	$x$	$y$	$z$
$\vec{r}_1$ (C-H1)	$+a$	$-a$	$-a$
$\vec{r}_2$ (C-H2)	$-a$	$+a$	$-a$
$\vec{r}_{12}$ (H1-H2)	$-2a$	$2a$	0

$$r_1 = r_2 = \sqrt{3a^2} = R \quad (\text{trivial})$$

$$2R = \sqrt{3}(2a) \implies a = R/\sqrt{3}$$

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \underbrace{r_1 r_2 \cos \alpha_{\text{HCH}}}_{R^2 \cos \alpha_{\text{HCH}}} = \underbrace{-a^2 - a^2 + a^2}_{-R^2/3} \implies \underbrace{\cos \alpha_{\text{HCH}} = -1/3}_{\alpha_{\text{HCH}} = 109^\circ 28' 16''}$$

## Simetría puntual, elementos y operaciones de simetría

Una **operación de simetría** transforma la orientación o la geometría interna de la molécula de tal modo que la disposición inicial y la final son equivalentes (indistinguibles) y **todas las propiedades moleculares se mantienen inalteradas**.

En una molécula finita existe siempre un punto cuya posición no cambia debido a ninguna operación de simetría. Este punto debe coincidir con el centro de masas.

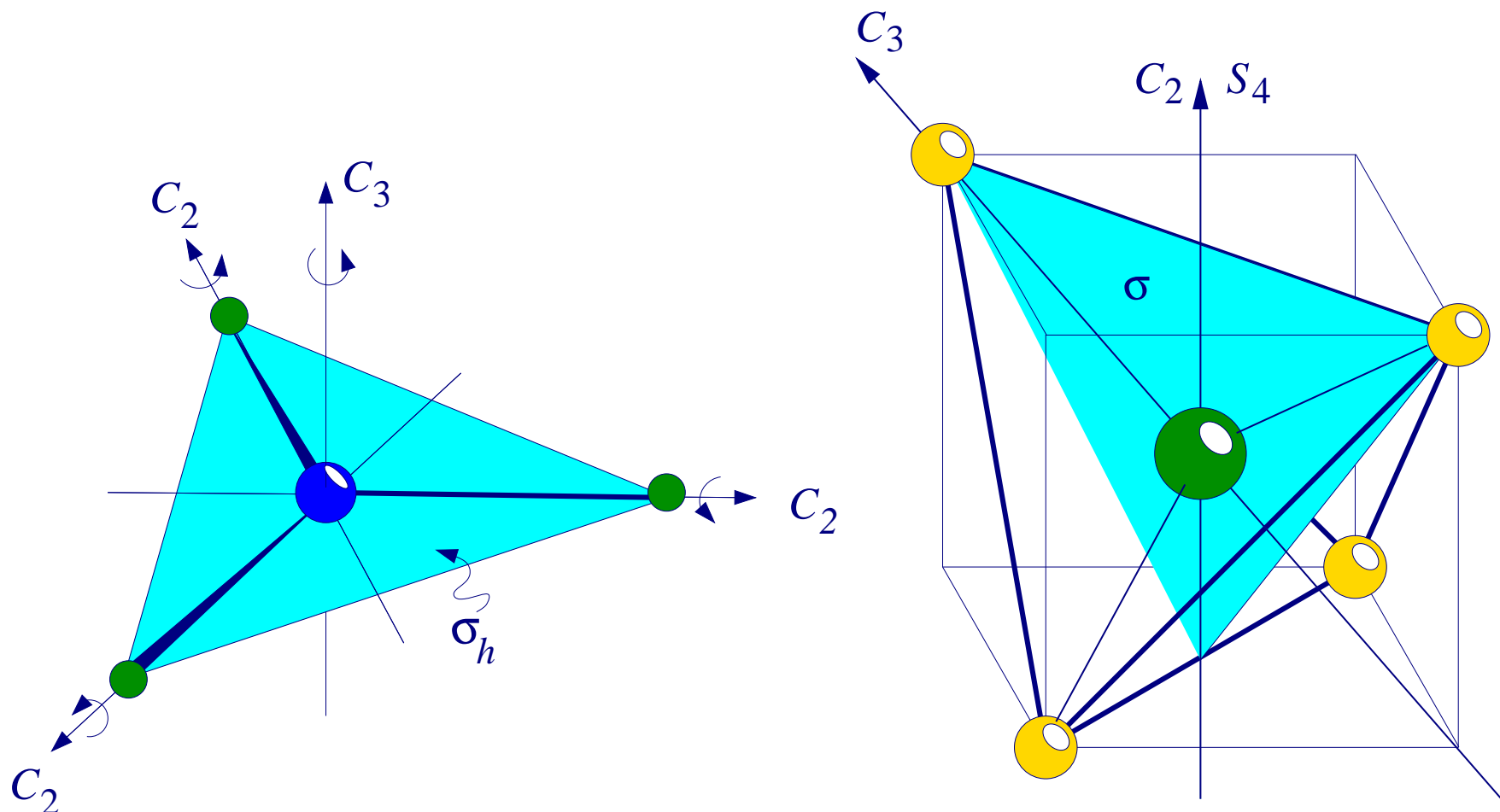
**Elemento de simetría:** Toda operación de simetría molecular está relacionada con un elemento geométrico, línea, plano o punto.

	Rotaciones propias		Rotaciones impropias		
Operación	Rotación	Identidad	R. impropia	inversión	reflexión
	$\hat{C}_n^m$	$\hat{E} = \hat{C}_n^n$	$\hat{S}_n^m$	$\hat{i} = \hat{S}_2^1$	$\hat{\sigma} = \hat{S}_1^1$
Elemento	Eje $C_n$	CM: $E$	Eje $S_n$	Centro $i$	Plano $\sigma$

En los ejes propios ( $C_n$ ) o impropios ( $S_n$ ) el valor  $n$  recibe el nombre de **orden del eje**. El eje propio de mayor orden se denomina **eje principal**, y toda la simetría suele referirse a él.

Los planos de simetría suelen distinguirse por su orientación respecto del eje principal:  $\sigma_h$  (*horizontal* o perpendicular),  $\sigma_v$  (*vertical*) o  $\sigma_d$  (*diédrico*).

La orientación de los elementos de simetría suele indicarse entre paréntesis. Ej:  $C_3(z)$ .

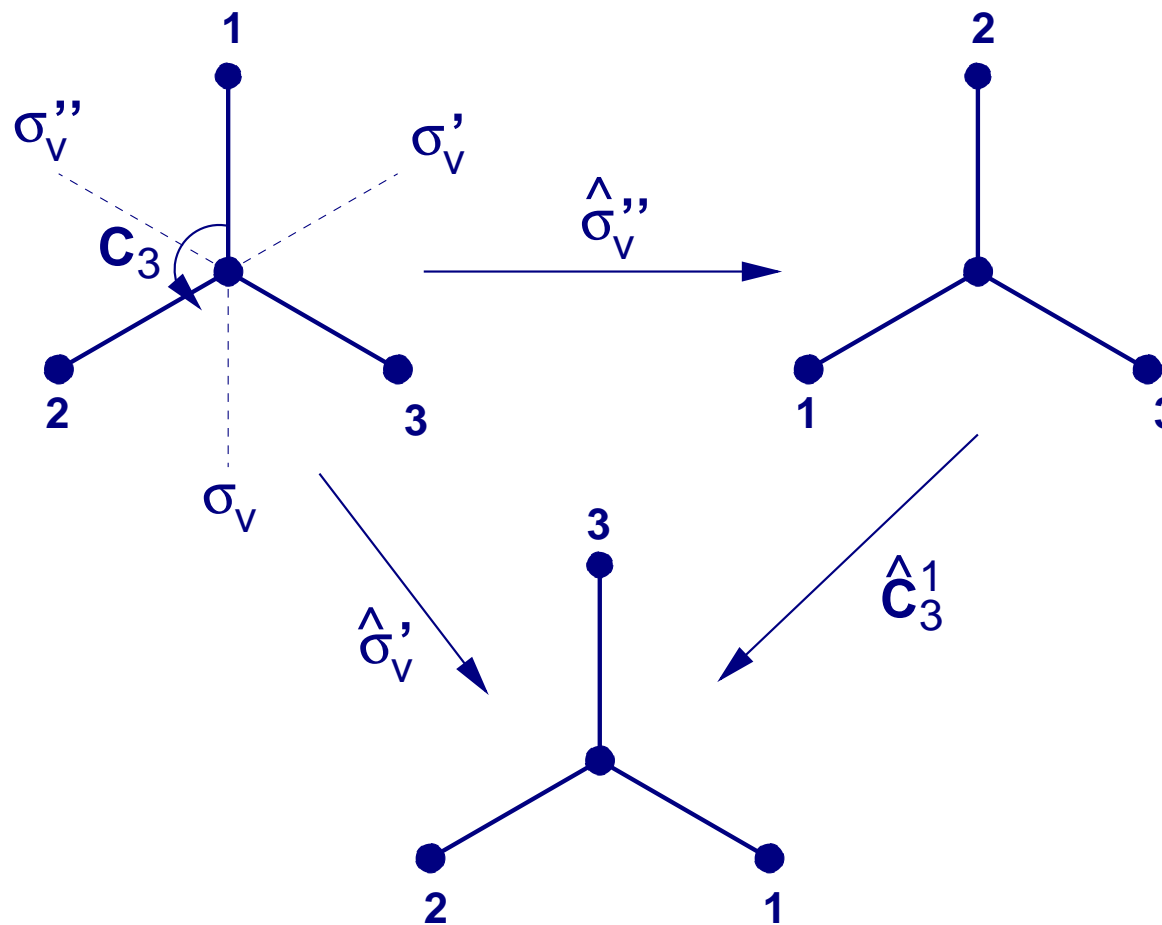


Elementos de simetría de  $\text{PCl}_3$  (izquierda) y  $\text{CH}_4$  (derecha, modelos OFF y VRML).

Simetría:	Elementos	Operaciones
$\text{PCl}_3$	$C_3(z), 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, S_3(z)$	12: $\hat{E}, 2\hat{C}_3, 3\hat{C}_2, \hat{\sigma}_h, 3\hat{\sigma}_v, 2\hat{S}_3(z)$
$\text{CH}_4$	$4C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 3S_4$	24: $\hat{E}, 8\hat{C}_3, 3\hat{C}_2, 6\hat{\sigma}_d, 6\hat{S}_4$

**Producto de operaciones de simetría:** El producto de dos operaciones  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  es otra operación  $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$  que resulta de realizar primero  $\hat{B}$  sobre la molécula y después  $\hat{A}$ .

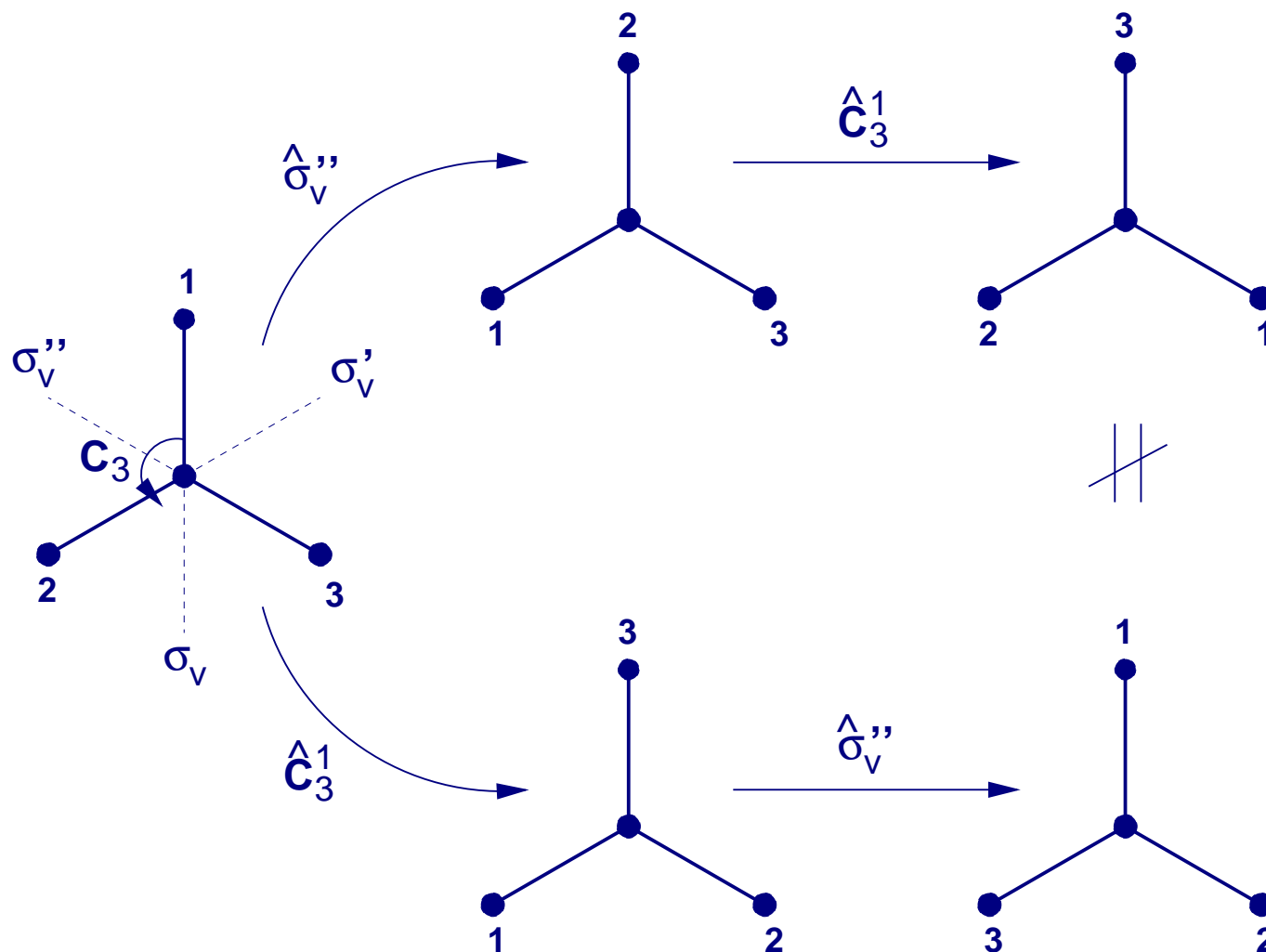
En nuestro convenio los átomos se mueven en tanto que el sistema de ejes de referencia permanece invariante.



La figura muestra que en el  $\text{CO}_3^{2-}$   $\hat{\sigma}'_v = \hat{C}_3^1 \hat{\sigma}''_v$

La multiplicación de operaciones es asociativa:  $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ .

En general, el producto de operaciones de simetría no es conmutativo, sino que **depende** del orden de los factores:





El conjunto de todas las operaciones de simetría de una molécula junto con la ley de multiplicación de operaciones satisface todas las propiedades matemáticas para ser un *grupo*:

**Cierre:** El producto de dos operaciones de simetría cualesquiera del grupo también es otra operación de simetría que pertenece al grupo. Formalmente:

$$\forall \hat{A}, \hat{B} \in \mathcal{G} \implies \exists \hat{C} \in \mathcal{G} / \hat{A}\hat{B} = \hat{C} \quad (11)$$

**Elemento neutro:** Todo grupo contiene a la operación nula o identidad  $\hat{E}$ , que es el elemento neutro de la multiplicación, es decir, el elemento que multiplica a cualquier otro del grupo sin modificarlo. En otros términos:

$$\exists \hat{E} \in \mathcal{G} / \forall \hat{A} \in \mathcal{G} \quad \hat{A}\hat{E} = \hat{E}\hat{A} = \hat{A} \quad (12)$$

**Elemento inverso:** Toda operación de simetría cuenta en el grupo con otra operación que hace exactamente su efecto inverso. El producto de una operación y su inversa equivale a la operación nula. Formalmente:

$$\forall \hat{A} \in \mathcal{G} \implies \exists \hat{A}^{-1} \in \mathcal{G} / \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{E} \quad (13)$$

**Producto asociativo:**

$$\forall \hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \in \mathcal{G} \quad \hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} \quad (14)$$

Algunos grupos son conmutativos o abelianos, ya que el producto de todas sus operaciones de simetría conmuta.

Algunos conceptos importantes:

**Orden del grupo:** ( $h(\mathcal{G})$  ó  $h$ ) número de operaciones de simetría que pertenecen al grupo. Existen grupos de orden finito y también de orden infinito.

**Tabla de multiplicar:** (también tabla de Cayley o producto cartesiano) cuadro  $h \times h$  que contiene todos los productos de cada elemento del grupo por todos los demás:

	$\hat{a}$	$\hat{b}$	$\hat{c}$	$\dots$	
$\hat{a}$	$\hat{a}\hat{a}$	$\hat{a}\hat{b}$	$\hat{a}\hat{c}$	$\dots$	(15)
$\hat{b}$	$\hat{b}\hat{a}$	$\hat{b}\hat{b}$	$\hat{b}\hat{c}$	$\dots$	
$\hat{c}$	$\hat{c}\hat{a}$	$\hat{c}\hat{b}$	$\hat{c}\hat{c}$	$\dots$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	

**Grupos isomorfos:** Dos grupos son isomórficos cuando existe una correspondencia biunívoca entre ambos de tal modo que al sustituir las operaciones de un grupo por las correspondientes en el otro grupo las tablas de multiplicar de ambos son idénticas.

**Subgrupos:** Un grupo  $\mathcal{H}$  se dice *subgrupo* de otro  $\mathcal{G}$ ,  $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$ , si todos los elementos de  $\mathcal{H}$  están contenidos en  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$  cumple las propiedades de grupo. El teorema de Cayley establece que un subconjunto  $\mathcal{H}$  del grupo  $\mathcal{G}$  es un subgrupo si: (a)  $\mathcal{H}$  es cerrado; y (b)  $\mathcal{H}$  contiene el inverso de todos sus elementos.

**Transformación de semejanza** de  $\hat{A}$  debida a  $\hat{C}$ : una operación de la forma  $\hat{C}^{-1}\hat{A}\hat{C}$ .

**Operaciones equivalentes:** Dos operaciones  $\hat{A}, \hat{B} \in \mathcal{G}$  son *equivalentes* si existe  $\hat{C} \in \mathcal{G}$  tal que convierte  $\hat{A}$  en  $\hat{B}$  mediante la transformación de semejanza  $\hat{C}^{-1}\hat{A}\hat{C} = \hat{B}$ . Se trata de una verdadera relación de equivalencia, ya que cumple las propiedades **reflexiva**, **simétrica** y **transitiva**.

**Clases de equivalencia:** El subconjunto de las operaciones de un grupo que son equivalentes entre sí forma una clase de equivalencia. Cada operación del grupo pertenece a una y sólo una clase de equivalencia. La identidad  $\hat{E}$  forma siempre una clase por sí sola. La partición de un grupo en clases es única.

**Orden de una clase de equivalencia:** Número de operaciones que contiene.

**Generadores del grupo:** El producto sucesivo de unas pocas operaciones, llamadas generadores, es capaz de reproducir el grupo entero.

## Los grupos de simetría molecular

Hay infinitos grupos puntuales que se pueden organizar en 17 diferentes tipos. La tabla indica el orden y un conjunto mínimo de generadores para cada tipo.

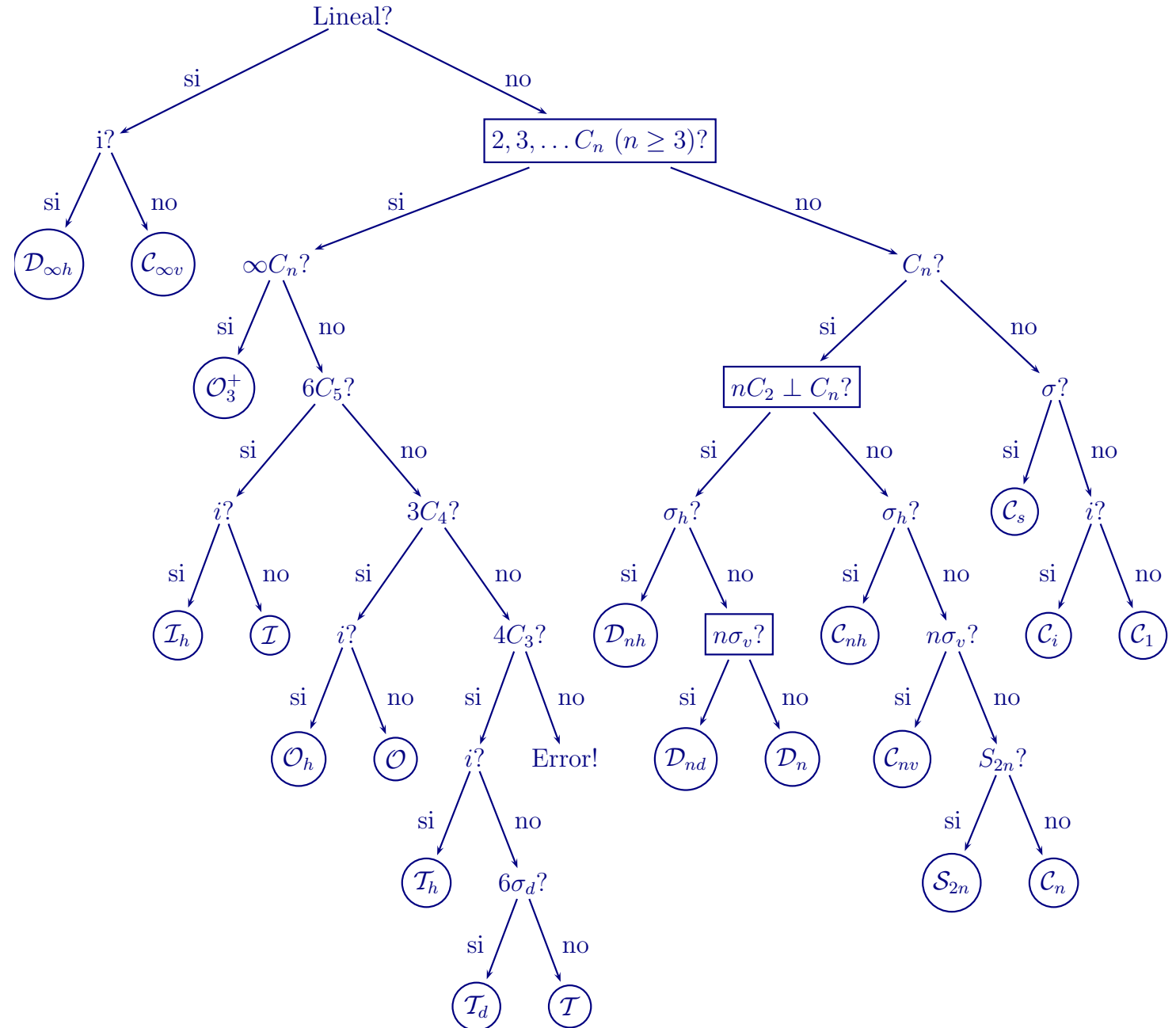
Grupo	Orden	Generadores	Grupo	Orden	Generadores
$C_1$	1	$\hat{E}$	$\mathcal{T}$	12	$\hat{C}_3^1(111), \hat{C}_2^1(z)$
$C_s$	2	$\hat{\sigma}$	$\mathcal{T}_h$	24	$\hat{C}_3^1(111), \hat{C}_2^1(z), \hat{i}$
$C_i$	2	$\hat{i}$	$\mathcal{T}_d$	24	$\hat{C}_3^1(111), \hat{S}_4^3(z)$
$C_n$	$n$	$\hat{C}_n^1$	$\mathcal{O}$	24	$\hat{C}_3^1(111), \hat{C}_4^1(z)$
$S_{2n}$	$2n$	$\hat{S}_{2n}^1$	$\mathcal{O}_h$	48	$\hat{C}_3^1(111), \hat{C}_4^1(z), \hat{i}$
$C_{nh}$	$2n$	$\hat{C}_n^1, \sigma_h$	$\mathcal{I}$	60	$\hat{C}_3^1(*), \hat{C}_5^1(z)$
$C_{nv}$	$2n$	$\hat{C}_n^1, \sigma_v$	$\mathcal{I}_h$	120	$\hat{C}_3^1(*), \hat{C}_5^1(z), \hat{i}$
$D_n$	$2n$	$\hat{C}_n^1, \hat{C}_2^1(\perp)$			
$D_{nh}$	$4n$	$\hat{C}_n^1, \hat{C}_2^1(\perp), \hat{\sigma}_h$			
$D_{nd}$	$4n$	$\hat{C}_n^1, \hat{C}_2^1(\perp), \hat{\sigma}_d$			

$C_2(\perp)$ : perpendicular al eje principal.

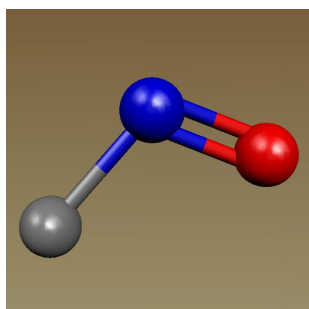
$C_3(*)$ : inclinado  $37.38^\circ$  respecto al eje principal  $C_5$ .

$C_3(111)$ : dirección 111 de un cubo que contiene al tetraedro.

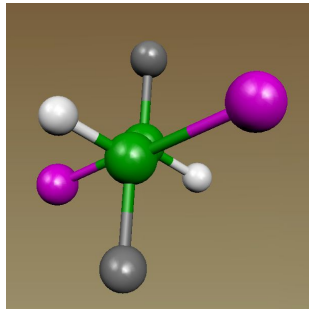
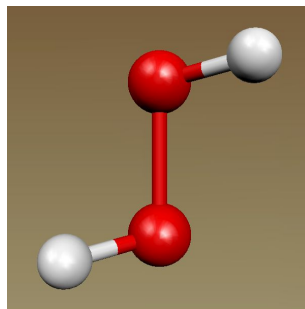
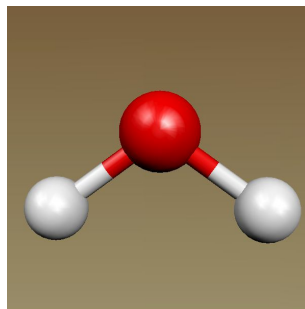
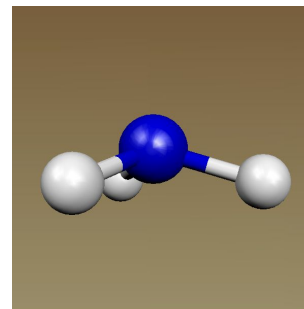
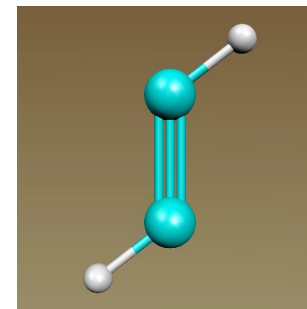
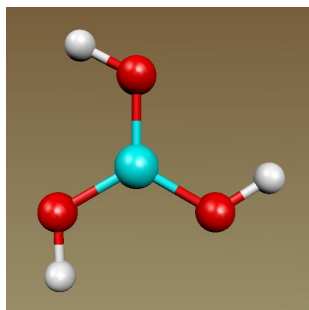
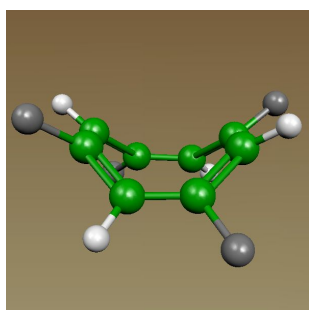
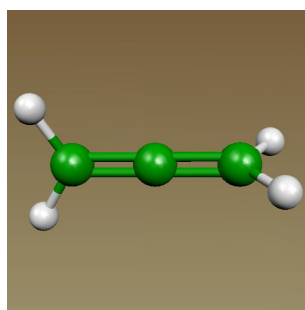
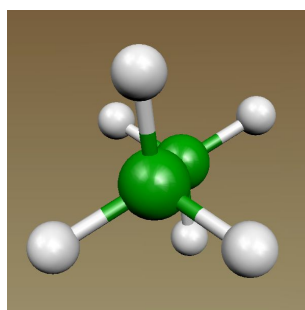
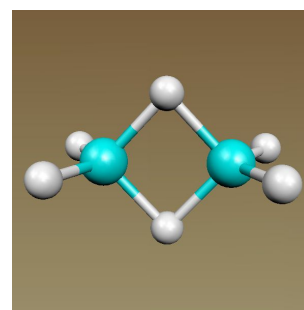
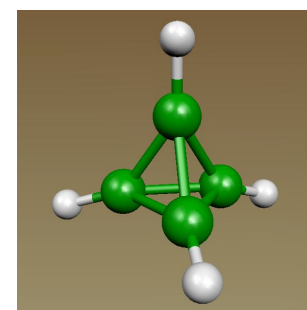
**Cuadro de decisión  
para la clasificación de  
grupos puntuales**



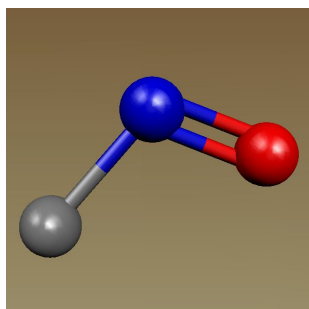
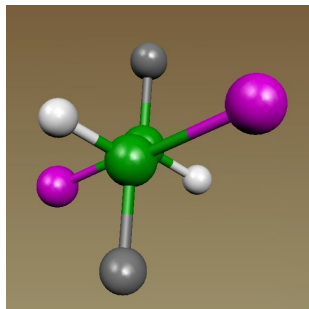
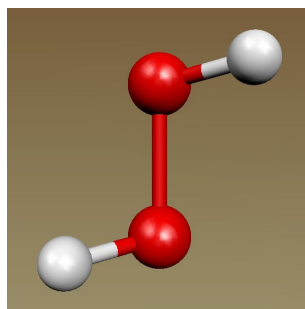
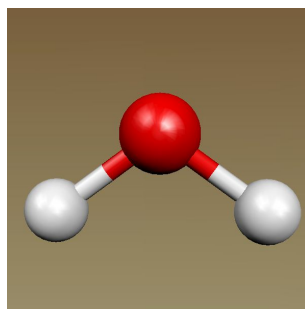
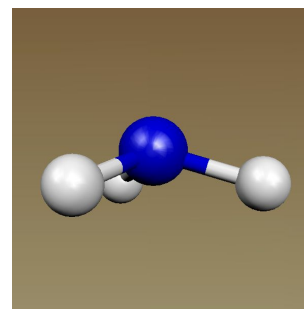
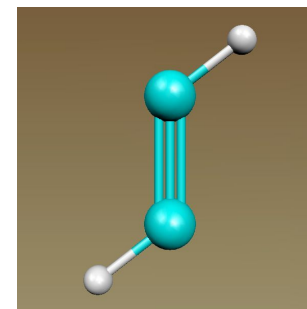
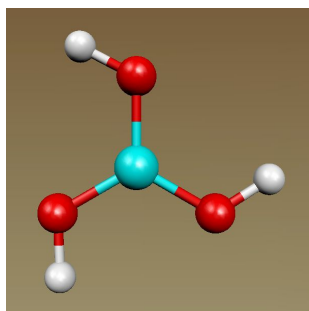
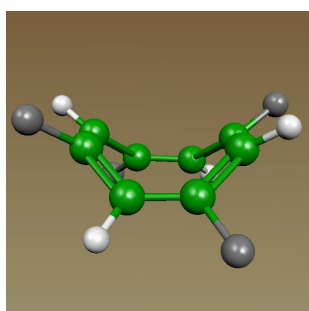
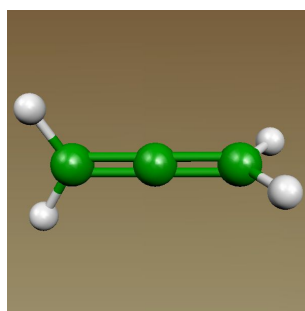
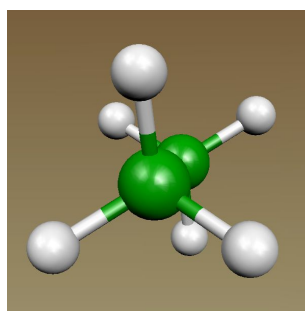
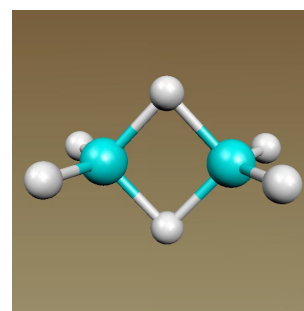
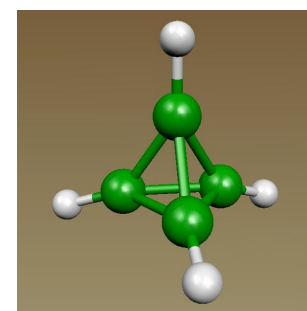
## Moléculas ejemplo



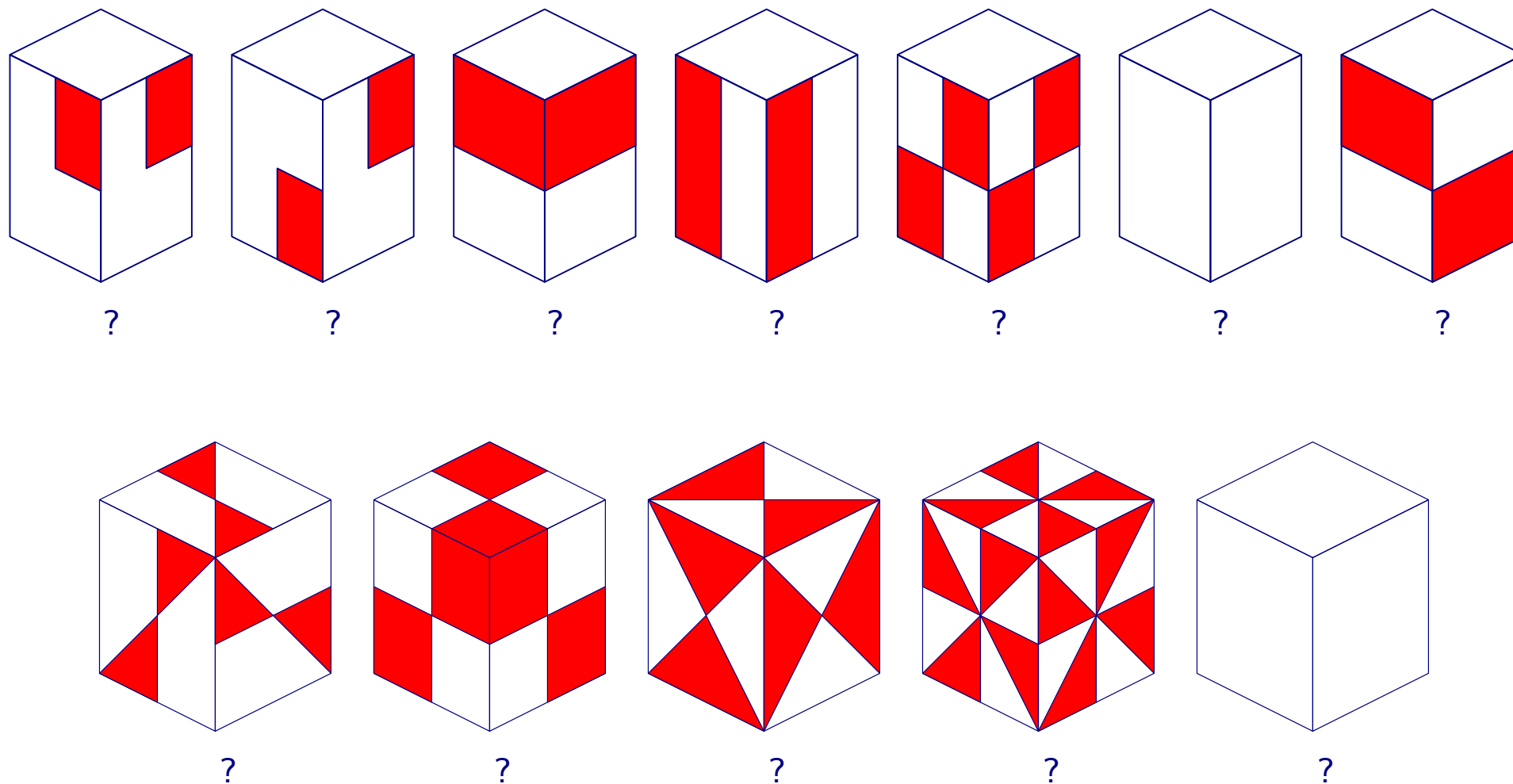
FNO: ?

 $(\text{CHFCI})_2$ : ? $\text{H}_2\text{O}_2$ : ? $\text{H}_2\text{O}$ : ? $\text{NH}_3$ : ? $\text{Si}_2\text{H}_2$ : ? $\text{B}(\text{OH})_3$ : ? $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_4$ : ? $\text{C}_3\text{H}_4$ : ? $\text{C}_2\text{H}_6$ : ? $\text{B}_2\text{H}_6$ : ? $\text{C}_4\text{H}_4$ : ?

## Moléculas ejemplo

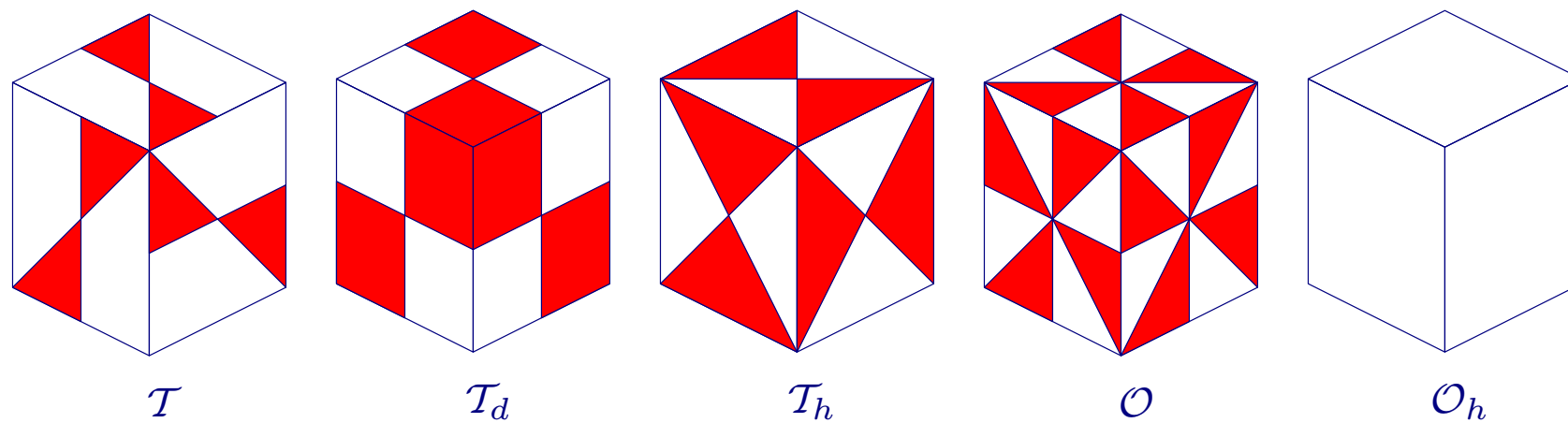
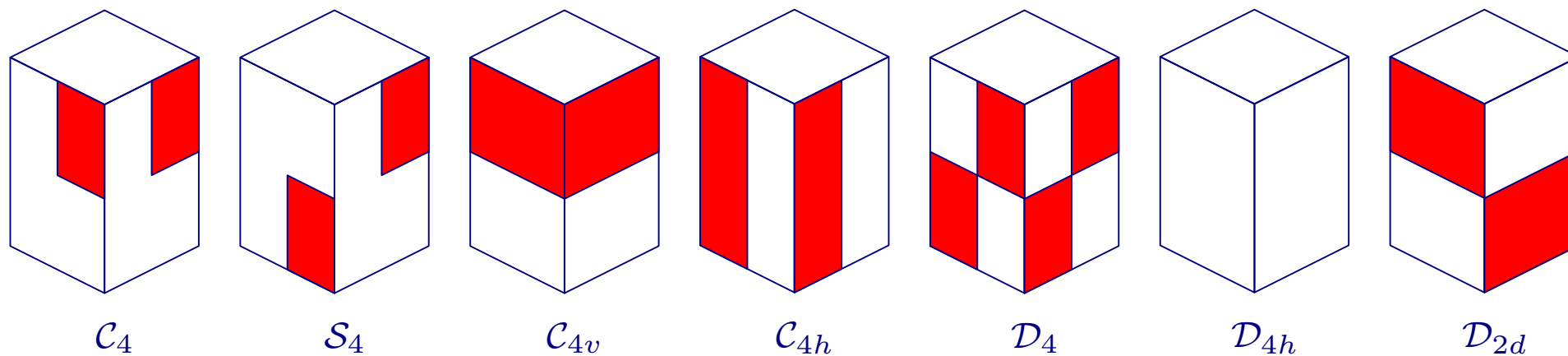
FNO:  $C_s$  $(\text{CHFCI})_2$ :  $C_i$  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $C_2$  $\text{H}_2\text{O}$ :  $C_{2v}$  $\text{NH}_3$ :  $C_{3v}$  $\text{Si}_2\text{H}_2$ :  $C_{2h}$  $\text{B}(\text{OH})_3$ :  $C_{3h}$  $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_4$ :  $S_4$  $\text{C}_3\text{H}_4$ :  $D_{2d}$  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $D_{3d}$  $\text{B}_2\text{H}_6$ :  $D_{2h}$  $\text{C}_4\text{H}_4$ :  $T_d$

## Ejemplo: poliedros decorados





## Ejemplo: poliedros decorados



## Teoría de las representaciones matriciales de los grupos

Sea  $\underline{f} = \{\vec{f}_1, \vec{f}_2, \dots, \vec{f}_n\}$  un conjunto de vectores independientes que forman una base de un espacio vectorial  $n$ -dimensional. Un operador de simetría  $\hat{R}$  transforma  $\vec{f}_k$  en su imagen  $\vec{f}'_k$ :

$$\hat{R}\vec{f}_k = \vec{f}'_k = \sum_{i=1}^n \vec{f}_i D_{ik}^{(f)}(\hat{R}). \quad (16)$$

La matriz  $\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R})$ , de dimensión  $n \times n$ , representa a la operación  $\hat{R}$  en la base  $\underline{f}$ .

El conjunto de matrices  $\Gamma^{(f)} = \{\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{E}), \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{A}), \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{B}) \dots\}$  forman una representación del grupo  $\mathcal{G} = \{\hat{E}, \hat{A}, \hat{B}, \dots\}$  si: (1) a cada operación de simetría le corresponde una matriz; y (2) el producto de dos matrices debe ser equivalente al producto de sus correspondientes operaciones:

$$\forall \hat{R}, \hat{S} \in \mathcal{G} \quad \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}\hat{S}) = \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}) \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{S}). \quad (17)$$

Con esto se asegura que  $\Gamma^{(f)}$  es un isomorfismo del grupo  $\mathcal{G}$  (sus tablas de Cayley son equivalentes).

**Orden de una representación:** ( $h$ ) Idéntico al orden del grupo (número de operaciones en  $\mathcal{G}$ ).

**Dimensión de una representación:** ( $n$ ) Dimensión ( $n$ ,  $n$  filas  $\times$   $n$  columnas) de sus matrices.

Equivale a la dimensión del espacio vectorial de base  $\underline{f}$ .

Algunas propiedades importantes:

**Matriz de la identidad:** A la operación identidad le corresponde siempre la matriz unidad:

$$\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{E}) = \underline{\underline{1}}. \quad (18)$$

**Representación unitaria:** Siempre es posible elegir los vectores de la base  $\underline{\underline{f}}$  de modo que estén normalizados y sean ortogonales. Con ello, la representación está formada por matrices unitarias:

$$[\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R})]^{-1} \equiv [\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R})]^\dagger \quad (19)$$

donde  $\underline{\underline{D}}^\dagger$  es la transpuesta conjugada de  $\underline{\underline{D}}$ :

$$[\underline{\underline{D}}^\dagger]_{ij} = D_{ji}^*. \quad (20)$$

**Matriz de la operación inversa:**

$$\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}^{-1}) = [\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R})]^{-1} = [\underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R})]^\dagger. \quad (21)$$

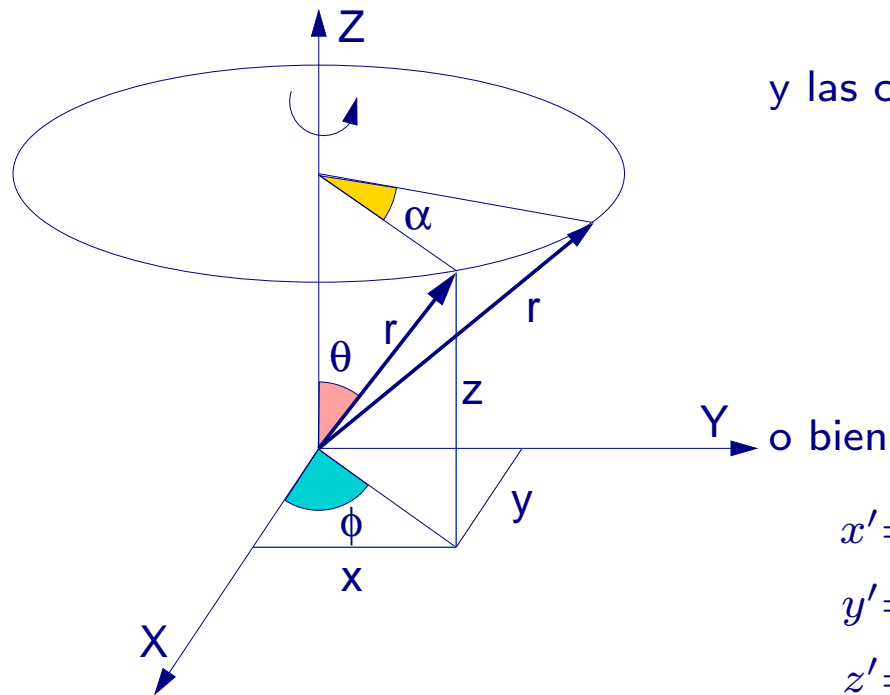
### Ejemplo: la representación cartesiana

$\Gamma^{(xyz)}$  es el resultado de elegir  $\underline{f} = \{\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z\}$  como base de la representación. Sea  $\hat{R}$ , por ejemplo, una rotación  $\hat{C}_n^m(z)$ . En coordenadas polares, un punto cualquiera se transforma en:

$$(r, \theta, \phi) \xrightarrow{\hat{C}_n^m(z)} (r, \theta, \phi + \alpha), \quad (22)$$

y las coordenadas cartesianas del punto transformado serán

$$\begin{aligned} x' &= r \operatorname{sen} \theta \cos(\phi + \alpha), \\ y' &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen}(\phi + \alpha), \\ z' &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (23)$$



$$\begin{aligned} x' &= r \operatorname{sen} \theta (\cos \phi \cos \alpha - \operatorname{sen} \phi \operatorname{sen} \alpha) = x \cos \alpha - y \operatorname{sen} \alpha, \\ y' &= r \operatorname{sen} \theta (\cos \phi \operatorname{sen} \alpha + \operatorname{sen} \phi \cos \alpha) = x \operatorname{sen} \alpha + y \cos \alpha, \\ z' &= z, \end{aligned}$$

(24)

donde  $(x, y, z)$  son las coordenadas del punto original.

En forma matricial:

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{C}_n^m(z)} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha & 0 \\ \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \underline{\underline{D}}^{(xyz)} \left( \hat{C}_n^m(z) \right) \underline{x} \quad (25)$$

Similarmente:

$$\underline{\underline{D}}^{(xyz)} \left( \hat{S}_n^1(z) \right) = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\operatorname{sen} 2\pi/n & 0 \\ \operatorname{sen} 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (26)$$

En realidad, todas las operaciones de simetría pueden representarse por una matriz  $3 \times 3$  al emplear  $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z\}$  como base.

Esta **representación cartesiana**  $\Gamma^{(xyz)}$  es sólo un ejemplo, aunque importante, de las **infinitas** representaciones matriciales que admite un grupo  $\mathcal{G}$ .

## Representaciones equivalentes

Dos representaciones de un grupo  $\Gamma^{(f)}$  y  $\Gamma^{(g)}$  son *equivalentes* si: (a) tienen la misma dimensión  $n$ ; y (b) existe una matriz no singular  $\underline{\underline{A}}$  que convierte cada matriz de  $\Gamma^{(f)}$  en la correspondiente de  $\Gamma^{(g)}$  mediante una *transformación de semejanza*:

$$\forall \hat{R} \in \mathcal{G} \quad \underline{\underline{D}}^{(g)}(\hat{R}) = \underline{\underline{A}} \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}) \underline{\underline{A}}^{-1} \quad (27)$$

Una transformación de semejanza preserva:

- la dimensión, rango y valores propios de las matrices; <sup>a</sup> <sup>b</sup>
- su **traza ó carácter**:

$$\text{Tr} \left( \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}) \right) = \sum_{i=1}^{n_f} \left[ \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}) \right]_{ii} = \chi^{(f)}(\hat{R}). \quad (28)$$

El cambio entre representaciones equivalentes puede verse como un cambio de base en el espacio vectorial. Si se cumple la ec. 27 se cumplirá que  $\underline{\underline{f}} = \underline{\underline{g}} \underline{\underline{A}}$ .

<sup>a</sup>Rango: dimensión del mayor determinante no nulo que se obtiene suprimiendo filas y columnas de la matriz.

<sup>b</sup>Valores propios: cada una de las raíces de la ecuación secular  $\det |\underline{\underline{D}} - \lambda \underline{\underline{1}}| = 0$ .

## Reducción de una representación

Una representación  $\Gamma^{(f)}$  **se reduce** cuando existe una matriz  $\underline{\underline{A}}$  no singular que convierte todas y cada una de las matrices de  $\Gamma^{(f)}$  a una **forma diagonal bloqueada** equivalente. Es decir:

$$\forall \hat{R} \in \mathcal{G} \quad \underline{\underline{A}} \underline{\underline{D}}^{(f)}(\hat{R}) \underline{\underline{A}}^{-1} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{D}}^{(a)}(\hat{R}) & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{D}}^{(b)}(\hat{R}) & \dots & \underline{\underline{0}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{D}}^{(z)}(\hat{R}) \end{pmatrix}, \quad (29)$$

donde  $\underline{\underline{D}}^{(a)}(\hat{R})$ ,  $\underline{\underline{D}}^{(b)}(\hat{R})$ ,  $\dots$ ,  $\underline{\underline{D}}^{(z)}(\hat{R})$  son matrices  $n_a \times n_a$ ,  $n_b \times n_b$ ,  $\dots$ ,  $n_z \times n_z$ , respectivamente, siendo  $0 \leq n_a, \dots, n_z \leq n$  y  $n_a + n_b + \dots + n_z = n$ .

Esta transformación de semejanza reduce  $\Gamma^{(f)}$  a una **suma directa** de las representaciones  $\Gamma^{(a)}$ ,  $\dots$ ,  $\Gamma^{(z)}$ :

$$\Gamma^{(f)} = \Gamma^{(a)} \oplus \Gamma^{(b)} \oplus \dots \oplus \Gamma^{(z)}. \quad (30)$$

Las representaciones que **no** se pueden simplificar de esta manera se denominan **representaciones irreducibles (irreps)**.

## Representaciones irreducibles y tabla de caracteres

La descomposición de un grupo en *irreps* no equivalentes y en clases de equivalencia de operaciones es **única**. En ambos casos, transformaciones de semejanza permiten pasar de una *irrep* a otra equivalente o de una operación a otra equivalente, de modo que debemos fijarnos en propiedades que se conserven al efectuar estas transformaciones.

**Tabla de caracteres de un grupo:** cuadro en el que las *irreps* ( $\Gamma^i$ ) etiquetan a las filas, las clases de operaciones ( $K_j$ ) etiquetan a las columnas, y para una fila y columna dada se consigna la traza correspondiente:

$\mathcal{G}$	Clase 1	...	Clase $i$	...
$\Gamma^{(1)}$	$\chi_1^{(1)}$	...	$\chi_i^{(1)}$	...
$\Gamma^{(2)}$	$\chi_1^{(2)}$	...	$\chi_i^{(2)}$	...
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\ddots$
$\Gamma^{(f)}$	$\chi_1^{(f)}$	...	$\chi_i^{(f)}$	...
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$	$\ddots$

donde  $\chi_j^{(i)}$  es el carácter de  $\Gamma^{(i)}$  para las operaciones de la clase  $K_j$ .



### Algunas propiedades importantes:

- Un grupo  $\mathcal{G}$  tiene tantas *irreps* como clases de equivalencia.
- La dimensión  $d_i$  de una *irrep* cualquiera  $\Gamma^{(i)}$  debe ser un divisor entero del orden del grupo.
- Todo grupo presenta una *irrep* totalmente simétrica  $\Gamma^{(1)}$ , que es unidimensional y, de hecho, presenta caracter unidad para todas las operaciones:  $\chi^{(1)}(\hat{R}) = 1$ .
- El caracter de la operación identidad es siempre igual a la dimensión de la *irrep*:  $\chi^{(i)}(\hat{E}) = d_i$ .
- La suma de los cuadrados de las dimensiones de cada *irrep* no equivalente es igual al orden del grupo:

$$h = \sum_f^{irreps} d_f^2. \quad (31)$$

- En un grupo abeliano todas las *irreps* son unidimensionales.

A partir del orden del grupo podemos enumerar las posibles particiones en clases e *irreps*:

**h=3:** Sólo podemos tener tres clases/*irreps* de dimensión  $\{1, 1, 1\}$ . P. ej. el grupo  $\mathcal{C}_3$ .

**h=6:** Puede tratarse de  $\{1, 1, 2\}$  (Ej:  $\mathcal{C}_{3v}$ ) o de  $\{1, 1, 1, 1, 1, 1\}$  (Ej:  $\mathcal{C}_6$ ).

**h=24:** De los divisores enteros de 24 (1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24) sirven 1–4. De ahí:  $\{1, 1, 2, 3, 3\}$  (Ej:  $\mathcal{T}$  y  $\mathcal{O}$ ),  $\{1, 1, 1, 1, 1, 1, 3, 3\}$  (Ej:  $\mathcal{T}_h$ ), ...

## El teorema de Gran Ortogonalidad (TGO)

Si  $\Gamma^{(f)}$  y  $\Gamma^{(g)}$  son dos *irreps* cualesquiera del grupo  $\mathcal{G}$  se cumple

$$\sum_{\hat{R}} D_{ij}^{(f)}(\hat{R}) D_{kl}^{(g)}(\hat{R}^{-1}) = \frac{h}{d_f} \delta_{fg} \delta_{il} \delta_{jk} \quad (32)$$

donde la suma recorre todas las operaciones de simetría del grupo,  $h$  es el orden de  $\mathcal{G}$  y  $d_f$  es la dimensión de  $\Gamma^{(f)}$ .

Si estamos empleando matrices unitarias:

$$D_{kl}(\hat{R}^{-1}) = D_{lk}^*(\hat{R}) \quad (33)$$

El TGO es uno de los más profundos y poderosos de la teoría de las representaciones matriciales. De aquí se concluye, p. ej.:

1. Dos filas cualesquiera de la tabla de caracteres son ortogonales entre sí:

$$\sum_{\hat{R} \in \mathcal{G}} \chi^{(f)}(\hat{R}) [\chi^{(g)}(\hat{R})]^* \equiv \sum_i \eta_i \chi_i^{(f)} \chi_i^{(g)*} = h \delta_{fg}, \quad (34)$$

donde la suma sobre  $i$  recorre todas las clases del grupo y  $\eta_i$  es el orden de la clase  $i$ -ésima.

2. Dos columnas cualesquiera de la tabla de caracteres también son ortogonales:

$$\sum_f \chi_i^{(f)} \left[ \chi_j^{(f)} \right]^* = \frac{h}{\eta_i} \delta_{ij}, \quad (35)$$

donde la suma se extiende a todas las *irreps* no equivalentes del grupo.

3. Una representación arbitraria  $\Gamma$  con caracteres  $\chi(\hat{R})$  es irreducible si y sólo si:

$$\sum_{\hat{R}} |\chi(\hat{R})|^2 = \sum_i \eta_i |\chi_i|^2 = h. \quad (36)$$

4. Una representación arbitraria  $\Gamma$  del grupo  $\mathcal{G}$  se puede expresar como suma directa de las *irreps* del grupo:

$$\Gamma = \sum_f a_f \Gamma^{(f)} \quad (37)$$

donde  $a_f$  es el coeficiente (entero y positivo) que indica el número de veces que aparece la *irrep*  $\Gamma^{(f)}$  en la reducción de  $\Gamma$ . El TGO proporciona el modo de determinar  $a_f$ :

$$a_f = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R} \in \mathcal{G}} \chi(\hat{R}) \chi^{(f)*}(\hat{R}) = \frac{1}{h} \sum_i^{\text{clases}} \eta_i \chi_i \chi_i^{(f)*}. \quad (38)$$

## Tablas de caracteres de los grupos puntuales de simetría

**Orientación estándar:** El eje principal se adopta como dirección  $Oz$ . Los  $\sigma_v$  o, en su ausencia, los ejes binarios diédricos determinan las direcciones  $Ox$  y  $Oy$ . En los grupos tetraédricos se usa la orientación de un cubo circunscrito.

$C_{4v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{\sigma}_v$	$2\hat{\sigma}_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2; z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

**Notación de Mulliken:** Las *irreps* se designan según su:

**Dimensión:** 1 (unidimensionales  $A$  ó  $B$ ), 2 (bidimensionales  $E$ ), 3 (tridimensionales  $T$ ,  $F$  para algunos autores), 4 ( $H$ ), etc;

**Caracter respecto de la rotación  $\hat{C}_n^1$  en torno al eje principal:** +1 ( $A$ ), -1 ( $B$ ) o 0 (*irreps* de dimensión  $\geq 2$ );

**Caracter respecto de la inversión  $\hat{i}$ :**  $\pm 1$  hace que se añada un subíndice  $g/u$  (*gerade/ungerade*);

**Caracter respecto de  $\hat{\sigma}_h$ :** +1 ( $A'$ ,  $B'$ , ...), -1 ( $A''$ ,  $B''$ , ...), 0 (nada).

Las *irreps* que no se distinguen por estos criterios reciben un subíndice numérico correlativo.

Cada dimensión de una *irrep* multidimensional se denomina **subespecie**.

En algunos grupos ocurren parejas de *irreps* unidimensionales que son complejas conjugadas la una de la otra. Es frecuente describirlas como si fueran subespecies de una misma *irrep* bidimensional:

$C_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\epsilon = e^{2\pi i/3}$	
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

$C_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\theta = 2 \cos(2\pi/3)$	
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	2	$\theta$	$\theta$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

En los grupos  $C_{\infty v}$  y  $D_{\infty h}$  se prefiere la notación del momento angular:

$$\hat{L}_z |\Psi\rangle = M_L |\Psi\rangle \quad \text{con} \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (39)$$

El nombre de las *irreps* responde a:

$ M_L $	0	1	2	3	...
<i>irrep</i>	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	...

Las *irreps* monodimensionales se distinguen por su carácter frente a las operaciones de la clase  $\sigma_v$ : simétrico ( $\Sigma^+$ ) y antisimétrico ( $\Sigma^-$ ). También se usan los índices  $g/u$ .

## Producto directo de representaciones

Sean  $\Gamma^f$  y  $\Gamma^g$  dos representaciones del grupo  $\mathcal{G}$ , de dimensión  $d_f$  y  $d_g$ , respectivamente. La representación *producto directo* o *cartesiano* de ambas,  $\Gamma^{f \otimes g} = \Gamma^f \otimes \Gamma^g$ , es la representación de dimensión  $d_f \times d_g$  formada por las matrices de elementos dados por

$$\forall \hat{R} \in \mathcal{G} \quad \left( \underline{D}^{f \otimes g}(\hat{R}) \right)_{(ik),(jl)} = D_{ij}^f(\hat{R}) D_{kl}^g(\hat{R}) \quad (40)$$

para  $i, j = 1 \dots d_f$  y  $k, l = 1 \dots d_g$ . En esta ecuación  $(ik)$  designa un único índice que va desde 1 hasta  $d_f d_g$ , y lo mismo ocurre con el índice  $(jl)$ .

El producto directo da lugar a una nueva representación reducible. Se cumple:

$$\chi^{f \otimes g}(\hat{R}) = \chi^f(\hat{R}) \chi^g(\hat{R}). \quad (41)$$

Suma y producto directos originan un álgebra que cumple las propiedades asociativa, conmutativa y distributiva. La representación *totalmente simétrica*  $\Gamma^1$  es el elemento neutro del producto directo, mientras que la representación *nula* (todas sus matrices son nulas) es el *cero* de la suma directa.

Ej:

$C_{4v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{\sigma}_v$	$2\hat{\sigma}_d$	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	
$E$	2	0	-2	0	0	
$B_2 \otimes B_2$	1	1	1	1	1	$= A_1$
$E \otimes E$	4	0	4	0	0	$= A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

En ocasiones es útil separar el producto directo en una parte *simétrica* y otra *antisimétrica*,

$$\Gamma^f \otimes \Gamma^f = [\Gamma^f \otimes \Gamma^f] \oplus \{\Gamma^f \otimes \Gamma^f\} = [\Gamma^f \otimes \Gamma^f]^+ \oplus [\Gamma^f \otimes \Gamma^f]^-, \quad (42)$$

que se definen por:

$$\left[ \underline{\underline{D}}^f \otimes \underline{\underline{D}}^f(\hat{R}) \right]_{(ik),(jl)}^+ = \frac{1}{2} (D_{ij}^f D_{kl}^f + D_{kj}^f D_{il}^f), \quad (43)$$

$$\left[ \underline{\underline{D}}^f \otimes \underline{\underline{D}}^f(\hat{R}) \right]_{(ik),(jl)}^- = \frac{1}{2} (D_{ij}^f D_{kl}^f - D_{kj}^f D_{il}^f). \quad (44)$$

De esta definición se deducen fácilmente los caracteres:

$$\chi^{[f \otimes f]^+}(\hat{R}) = \frac{1}{2} \left[ (\chi^f(\hat{R}))^2 + \chi^f(\hat{R}^2) \right], \quad (45)$$

$$\chi^{[f \otimes f]^-}(\hat{R}) = \frac{1}{2} \left[ (\chi^f(\hat{R}))^2 - \chi^f(\hat{R}^2) \right]. \quad (46)$$

Ej:

	$\hat{R}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4^1$	$\hat{C}_2^1$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_d$
	$\hat{R}^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2^1$	$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{E}$
$C_{4v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{\sigma}_v$	$2\hat{\sigma}_d$	
$[E \otimes E]^+$	3	-1	3	1	1	$= A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
$[E \otimes E]^-$	1	1	1	-1	-1	$= A_2$
$E \otimes E$	4	0	4	0	0	$= A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

## Base de vectores propios de una irrep <sup>a</sup>

Un vector  $\psi_i^f$  pertenece a o transforma como la subespecie  $i$ -ésima de la irrep  $\Gamma^f$  si:

$$\hat{R}\psi_i^f = \sum_{j=1}^{d_f} \psi_j^f D_{ji}^f(\hat{R}) \quad (47)$$

para todas las operaciones  $\hat{R} \in \mathcal{G}$ . El conjunto de  $d_f$  vectores  $\{\psi_1^f, \psi_2^f, \dots, \psi_{d_f}^f\}$  que satisfacen la ecuación anterior forma una *base propia* de la irrep  $\Gamma^f$ .

Uno de los resultados más interesantes de la teoría de grupos es que si  $\psi_i^f$  y  $\psi_j^g$  son dos vectores propios que pertenecen a dos *irreps* diferentes, estos vectores son ortogonales:

$$\langle \psi_i^f | \psi_j^g \rangle = \delta_{fg} C, \quad (48)$$

Generalizando, la integral  $\langle \psi_i^f | \hat{\alpha} | \psi_j^g \rangle$  es nula a menos que  $\Gamma^f \otimes \Gamma(\hat{\alpha}) \otimes \Gamma^g \supset \Gamma^1$  donde  $\Gamma^1$  es la irrep totalmente simétrica del grupo  $\mathcal{G}$ .

<sup>a</sup>Otros términos: *funciones de simetría, combinaciones lineales adaptadas a la simetría, etc.*



## Operadores de proyección

Un operador de proyección completo:  $\hat{P}_{ij}^f = \frac{d_f}{h} \sum_{\hat{R}} D_{ij}^{f*}(\hat{R}) \hat{R}$ .

Acción:  $\hat{P}_{ij}^f \psi_k^g = \psi_i^f \delta_{fg} \delta_{kj}$ .

Si el proyector actúa sobre un vector arbitrario,  $\psi = \sum_g^{irreps} \sum_{k=1}^{d_g} c_{gk} \psi_k^g$ :

$$\hat{P}_{ii}^f \psi = \psi_i^f c_{fi}. \quad (49)$$

Un operador de proyección incompleto:  $\hat{P}^f = \frac{d_f}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^{f*}(\hat{R}) \hat{R}$ .

Sea  $\psi^g = \sum_{j=1}^{d_g} \psi_j^g b_j$  una función de la *irrep*  $\Gamma^g$  pero sin subespecie definida. La acción del proyector incompleto es:  $\hat{P}^f \psi^g = \psi^f \delta_{fg}$ . Por tanto, actuando sobre un vector genérico,

$\psi = \sum_f^{irreps} \psi^f c_f$ :

$$\hat{P}^f \psi = c_f \psi^f. \quad (50)$$

Los operadores de proyección, por lo tanto, nos permiten generar las funciones de simetría en un espacio cualquiera. Necesitamos disponer de la acción de todas las operaciones de simetría sobre los vectores del espacio.

## Simetría y propiedades moleculares

Todas las propiedades moleculares deben ser invariantes a la acción de las operaciones de simetría de la molécula.

**Quiralidad:** Una molécula quiral es la que no se puede superponer sobre su imagen reflejada mediante simples rotaciones. La presencia de un eje de rotación impropia es necesaria y suficiente para que la molécula sea *aquiral*.

**Propiedades escalares:** La simetría no dice nada acerca de las propiedades escalares.

**Propiedades vectoriales:** Toda propiedad que se pueda describir como un vector simple aplicado en el centro de masas se comporta como la representación cartesiana  $\Gamma^{xyz}$ . Ej: momento dipolar, traslación de la molécula, etc.

La propiedad vectorial debe ser colineal a cualquier eje  $C_n$  ( $n \geq 2$ ), debe estar contenido en cualquier plano  $\sigma$ , y es obligatoriamente nula si la molécula es centrosimétrica (presenta  $\hat{i}$ ).

**Propiedades matriciales:** Una matriz cuadrada que actúa en el espacio 3D transforma como  $\Gamma^{xyz} \otimes \Gamma^{xyz}$ . Ej: matriz de inercia, polarizabilidad, etc. Generalmente nos interesa el comportamiento de sus valores y vectores propios: molécula isotrópica (tres valores propios iguales), simétrica (sólo dos iguales) o asimétrica (los tres distintos).

**Los vectores propios** siempre son ortogonales entre sí, y su dirección debe coincidir con la de los ejes propios de rotación. Los planos de simetría deben contener una pareja de vectores propios. Múltiples requisitos de simetría pueden ocasionar que los vectores propios sean degenerados.

**Valores propios:** Un eje  $C_n$  ( $n \geq 3$ ) obliga a que los valores propios en la dirección perpendicular al eje sean degenerados. Dos o más ejes  $C_n$  ( $n \geq 3$ ) no coincidentes obligan a que la molécula sea isotrópica.

**Vectores axiales:** La rotación en torno a los ejes cartesianos es un caso especial de vector que, además de dirección y sentido, presenta *helicidad* (sentido de la rotación). Estos vectores se pueden describir como producto vectorial de dos vectores ordinarios (*deslizantes*).

		$\vec{\mu} \neq 0?$	Polarizabilidad	Ejes rotación	Quiral
FNO	$C_s$	$\vec{\mu} \parallel \sigma$	asimétrica	1 eje $\perp \sigma$	No ( $\sigma$ )
C(HFCl) <sub>2</sub>	$C_i$	No	asimétrica	desconocido	No ( $i$ )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$C_2$	$\vec{\mu} \parallel C_2$	asimétrica	1 eje $\parallel C_2$	Sí
H <sub>2</sub> O	$C_{2v}$	$\vec{\mu} \parallel C_2$	asimétrica	1 eje $\parallel C_2$ , los otros $\perp \sigma_v$	No ( $\sigma$ )
NH <sub>3</sub>	$C_{3v}$	$\vec{\mu} \parallel C_3$	simétrica	1 eje $\parallel C_3$ , los otros degenerados	No ( $\sigma$ )
B(OH) <sub>3</sub>	$C_{3h}$	No	simétrica	1 eje $\parallel C_3$ , los otros degenerados	No ( $\sigma$ )
aleno	$D_{2d}$	No	asimétrica	Un eje $\parallel$ a cada $C_2$	No ( $\sigma$ )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$D_{3d}$	No	simétrica	1 eje $\parallel C_3$ , los otros degenerados	No ( $i$ )
CH <sub>4</sub>	$T_d$	No	isótropa	los tres ejes son degenerados	No ( $\sigma$ )

## La representación cartesiana

La representación cartesiana o  $\Gamma^{xyz}$  proviene de elegir  $\underline{f} = \{\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z\}$  como base de la representación. Sus caracteres son:

$$\chi^{xyz}(\hat{C}_n^m \text{ ó } \hat{S}_n^m) = 2 \cos \theta \pm 1 \quad \text{con} \quad \theta = 2\pi m/n, \quad (51)$$

donde los signos  $+$  y  $-$  corresponden a las rotaciones propias e impropias, respectivamente. Las tablas de caracteres proporcionan la descomposición de  $\Gamma^{xyz}$ .

## La representación $\Gamma^{3N}$

Se trata de una representación de las vibraciones moleculares. Un conjunto de  $3N$  coordenadas describe la separación de cada átomo respecto de una configuración de equilibrio:

$$x_1 = X_1 - X_1^e, \quad y_1 = Y_1 - Y_1^e, \quad z_1 = Z_1 - Z_1^e, \quad x_2 = X_2 - X_2^e, \dots \quad z_N = Z_N - Z_N^e. \quad (52)$$

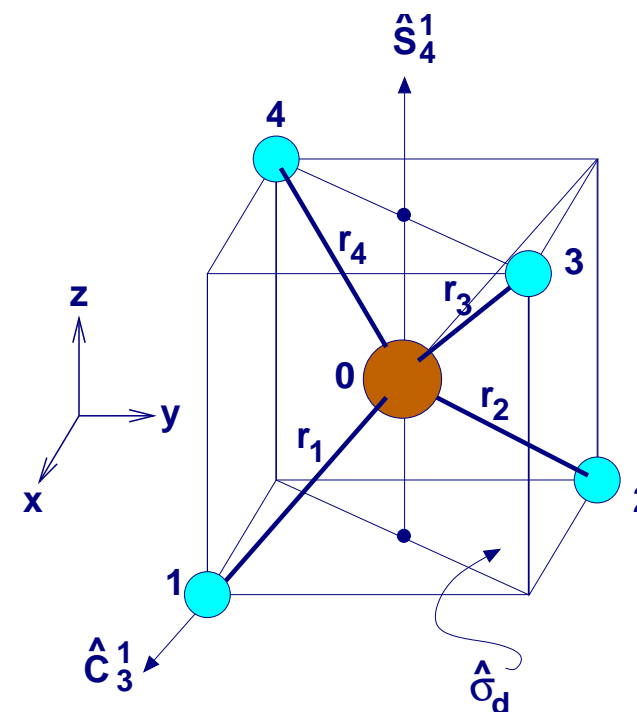
La acción de las operaciones sobre estas coordenadas genera las  $h$  matrices  $3N \times 3N$  que forman  $\Gamma^{3N}$ . Afortunadamente, los caracteres se obtienen mucho más fácilmente:

$$\chi^{3N}(\hat{R}) = N_{\hat{R}} \chi^{xyz}(\hat{R}), \quad (53)$$

donde  $N_{\hat{R}}$  es el número de átomos que permanecen invariantes por la acción de  $\hat{R}$ .

Ejemplo: metano,  $\text{CH}_4$ 

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z), (yz, xz, xy)$
$\chi^{xyz}$	3	0	-1	-1	1	
$N_{\hat{R}}$	5	2	1	1	3	
$\chi^{(3N)}$	15	0	-1	-1	3	



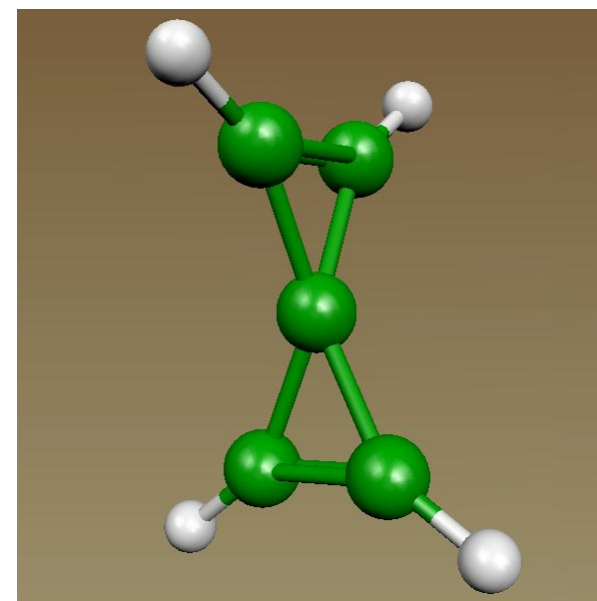
$\text{CH}_4$	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$	
$\Gamma^{3N}$	1	0	1	1	3	
Trasl.	0	0	0	0	1	
Rot.	0	0	0	1	0	
Vib.	1	0	1	0	2	Modos Activos
Activo IR	no	no	no	no	SI	2
Activo Raman	SI	no	SI	no	SI	4

## Modos normales

	Sim.	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos
1	$A_1$	2917.0	$a$
2	$E$	1533.6	$\theta, \epsilon$
3	$T_2$	3019.5	$x, y, z$
4	$T_2$	1306.2	$x, y, z$

Ejemplo: espiropentadieno  $C_5H_4$ 

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2; z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z; xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y); (xz, yz)$
$\chi^{xyz}$	3	-1	-1	-1	1	$= B_2 \oplus E$
$N_{\hat{R}}$	9	1	1	1	5	
$\chi^{(3N)}$	27	-1	-1	-1	5	



$CH_4$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$	
$\Gamma^{3N}$	4	2	2	5	7	
Trasl.	0	0	0	1	1	
Rot.	0	1	0	0	1	
Vib.	4	1	2	4	5	Modos Activos
Activo IR	no	no	no	SI	SI	9
Activo Raman	SI	no	SI	SI	SI	15

Frecuencias ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ )				
$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
701	1160	444	1030	398
1130		1056	1547	728
1758			1765	885
3491			3495	1227
				3444

## Ejercicios

- Describe la geometría de las siguientes moléculas mediante las coordenadas cartesianas de sus átomos y también mediante coordenadas internas: distancias entre átomos, ángulos y ángulos diedros.
  - metano:  $C(\frac{d}{2}, \frac{d}{2}, \frac{d}{2})$ ,  $H1(d, 0, 0)$ ,  $H2(0, d, 0)$ ,  $H3(0, 0, d)$ , y  $H4(d, d, d)$ , siendo  $d = 1.27 \text{ \AA}$ .
  - etano en las configuraciones eclipsada y alterna:  $d_{CC} = 1.53 \text{ \AA}$ ,  $d_{CH} = 1.10 \text{ \AA}$ , y  $\alpha_{CCH} = 109.5^\circ$ .
  - etileno:  $d_{CC} = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $d_{CH} = 1.10 \text{ \AA}$ , y  $\alpha_{CCH} = 117.5^\circ$ .
  - benceno:  $d_{CC} = 1.39 \text{ \AA}$  y  $d_{CH} = 1.10 \text{ \AA}$ .
- El anión ciclopentadienuro,  $C_5H_5^-$ , tiene la forma de dos pentágonos regulares concéntricos, el uno formado por carbonos y el otro por hidrógenos. Conociendo la distancia C-C ( $d_1$ ) y la distancia C-H ( $d_2$ ) determina las coordenadas cartesianas de todos los átomos. ¿Cuál es la posición del centro de masas? ¿Puedes generalizar estos resultados al caso de polígonos regulares de  $n$  lados?
- El ferroceno,  $Fe(C_5H_5)_2$ , está formado por dos anillos de ciclopentadieno paralelos entre sí con el átomo de Fe en el punto medio de la línea que une los centros de ambos anillos. En la configuración eclipsada cada átomo de un anillo se sitúa sobre la proyección perpendicular de un átomo correspondiente del otro anillo. La simetría resultante es  $D_{5h}$ . Determina las coordenadas cartesianas de todos los átomos suponiendo conocidas las distancias C-C, C-H y

la distancia del Fe al centro de uno de los anillos. ¿Puedes generalizar este resultado al caso de un metalloceno general  $Me(C_nH_n)_2$ ?

4. Considera el grupo  $D_2$ , cuyos elementos de simetría son tres ejes binarios perpendiculares entre sí. ¿Cuál es el orden del grupo? Supón que los ejes están orientados coincidiendo con las direcciones cartesianas  $x$ ,  $y$ , y  $z$ . Construye las matrices  $3 \times 3$  que representan a las operaciones de simetría del grupo, y utilízalas para construir la tabla de Cayley.
5. Determina los elementos de simetría y el grupo puntual de las siguientes moléculas:  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , etano, etileno, acetileno,  $B_2H_6$  (diborano),  $C_3H_4$  (aleno),  $UF_6$ ,  $C_4H_4$  (tetraedrano),  $C_4H_3CH_3$  (metiltetraedrano),  $(NaCl)_2$  (cluster tetrámero de la molécula NaCl, en forma de rombo doblado),  $(NaCl)_4$  (cluster tetrámero de la molécula NaCl, en forma de cubo), benceno,  $BO_3H_3$ , ferroceno en las configuraciones eclipsada y alterna, el símbolo del ying-yang, un triskel.
6. ¿Cuál es la denominación convencional para el grupo de operaciones producido por un eje  $S_n$  cuando  $n$  es impar?
7. Considera el derivado sustituido del etano  $C_2X_2Y_2Z_2$ , donde  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  son diferentes. Construye todos los posibles isómeros y determina su grupo puntual.
8. Demuestra que si dos representaciones  $\Gamma^{(f)}$  y  $\Gamma^{(g)}$  de un grupo son equivalentes mediante la transformación  $\underline{A}$ , las bases  $\underline{f}$  y  $\underline{g}$  se relacionan por esta misma matriz.



9. Construye las matrices completas para la *irrep*  $E$  del grupo  $\mathcal{D}_3$  sabiendo que las funciones  $(x, y)$  son una base de esta representación. Amparado en este resultado construye los proyectores completos de este grupo y obtén las funciones de simetría adaptada a partir del conjunto  $\{x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx\}$ .
10. Construye las matrices completas para la *irrep*  $T_1$  del grupo  $\mathcal{O}$  sabiendo que las funciones  $(x, y, z)$  son una base de esta representación. Haz lo propio con las *irreps*  $E$  y  $T_2$  sabiendo que  $(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$  y  $(xy, xz, yz)$ , respectivamente, son bases para las mismas.
11. Utiliza la simetría para determinar en el caso de cada una de las siguientes moléculas en su configuración de equilibrio fundamental: si es quiral, cómo es su momento dipolar y su polarizabilidad, así como cuáles son las direcciones propias de polarización. Las moléculas a examinar son:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , etano, etileno, acetileno,  $\text{B}_2\text{H}_6$  (diborano),  $\text{C}_3\text{H}_4$  (aleno),  $\text{UF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$  (tetraedrano),  $\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_3$  (metiltetraedrano), benceno,  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , y ferroceno (configuración eclipsada).
12. Determina el resultado del producto directo y de los productos directos simétrico y antisimétrico de las *irreps* del grupo  $\mathcal{T}_d$ .
13. Encuentra las razones por las que el dipolo molecular en equilibrio debe ser nulo si la molécula transforma como uno de los grupos puntuales siguientes:  $\mathcal{C}_i$ ,  $\mathcal{C}_{nh}$ ,  $\mathcal{S}_{6n}$ , cualquier grupo diédrico, tetraédrico, cúbico o icosaédrico.
14. Para cada una de las siguientes moléculas, construye la representación  $\Gamma^{3N}$  y analiza cómo se

descompone en *irreps*, determina la simetría de los modos de vibración genuinos y establece qué modos son activos en espectroscopía de absorción IR y en Raman y, finalmente, construye los vectores de simetría de cada *irrep*. Las moléculas a examinar son:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etileno,  $\text{B}_2\text{H}_6$  (diborano),  $\text{C}_3\text{H}_4$  (aleno), y  $\text{UF}_6$ .