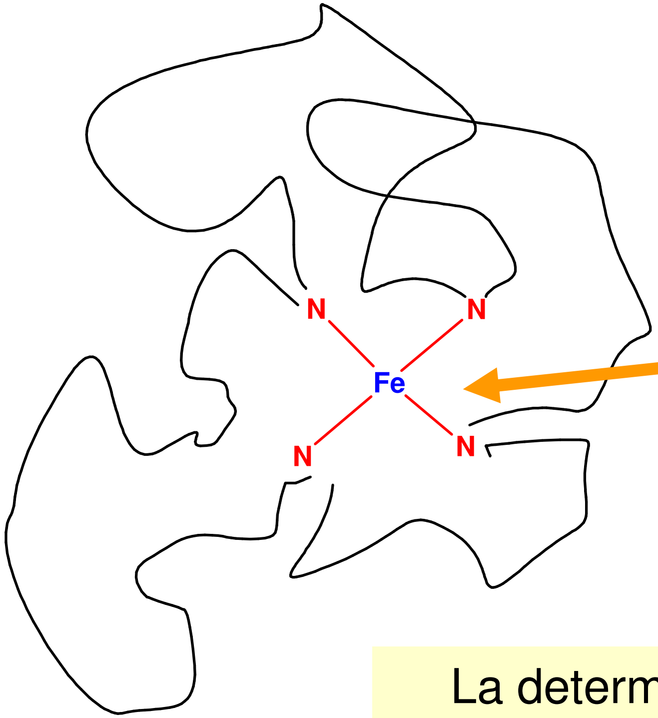
Tema 1: Simetría

1.- Introducción

Todas las moléculas pueden considerarse desde el punto de vista de la simetría



Simetría local:
cuadrado plana

La determinación de la simetría local ayuda a comprender la espectroscopía, magnetismo, estructura electrónica y otras propiedades físicas de la molécula

1.- Introducción

Teoría de grupos: Herramienta matemática para entender la simetría

Objetivos de la simetría en Química:

1) Reconocer los elementos de simetría de una molécula
2) Enunciar las operaciones de simetría generadas por cada elemento
3) Combinar dos elementos de simetría para encontrar la operación equivalente
4) Clasificar las moléculas por su simetría
5) Conocer y manejar las tablas de caracteres

Tema 1: Simetría

1.- Introducción

Teoría de grupos: Herramienta matemática para entender la simetría

Aplicaciones en Química:

a) Clasificar orbitales atómicos
b) Construir orbitales híbridos
c) Clasificar orbitales moleculares
d) Predecir el desdoblamiento de niveles electrónicos
e) Clasificar los estados electrónicos de moléculas
f) Clasificar modos de vibración
g) Predecir transiciones permitidas en espectros

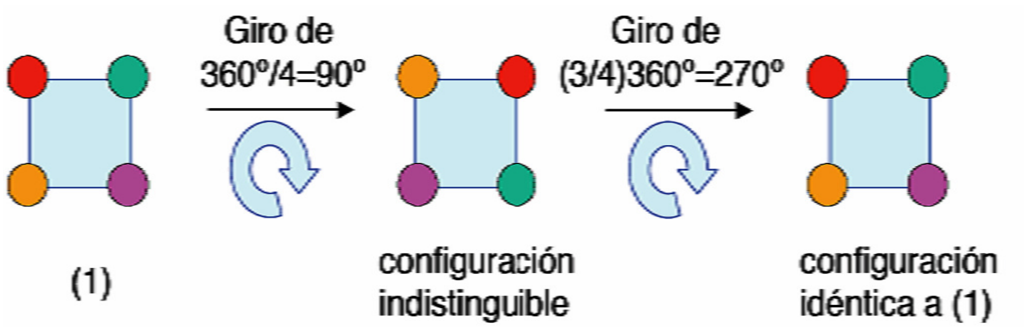
2.- Elementos y operaciones de simetría

Objeto simétrico → Tiene dos (o más) orientaciones indistinguibles

Cambios respecto a orientación original

-Rotación
-Reflexión
-inversión

Simetría de la molécula:
definida a través de sus elementos y operaciones de simetría



2.- Elementos y operaciones de simetría

Operación de simetría: acción o movimiento realizado sobre un cuerpo, que conduce a una configuración equivalente a la inicial

Elemento de simetría: entidad geométrica respecto a la que se realiza la operación de simetría

Tabla 1.1. Elementos y operaciones de simetría

Elemento de simetría y su símbolo		*Operación de simetría y su símbolo*	
		Identidad	E
Eje de simetría de orden n (eje propio)	C_n	Rotación $2\pi/n$	C_n^m
Plano de simetría	σ	Reflexión	σ
Centro de inversión	i	Inversión	i
Eje de rotación impropia de orden n * (eje impropio)	S_n	Rotación $2\pi/n$ seguida de una reflexión perpendicular al eje de rotación	S_n^m

* Obsérvese que $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

2.- Elementos y operaciones de simetría

Todos los elementos de simetría pasan por un punto de la molécula

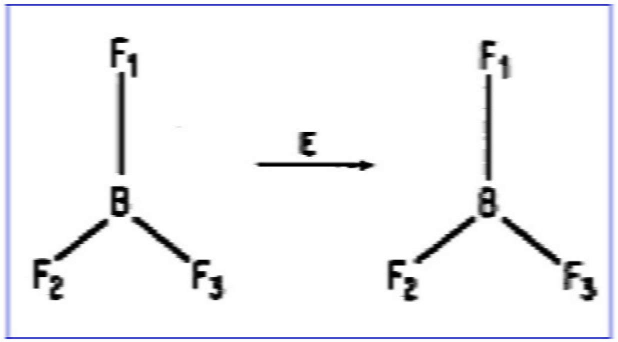
Simetría puntual

Operaciones de simetría:

1) Identidad: E

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

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

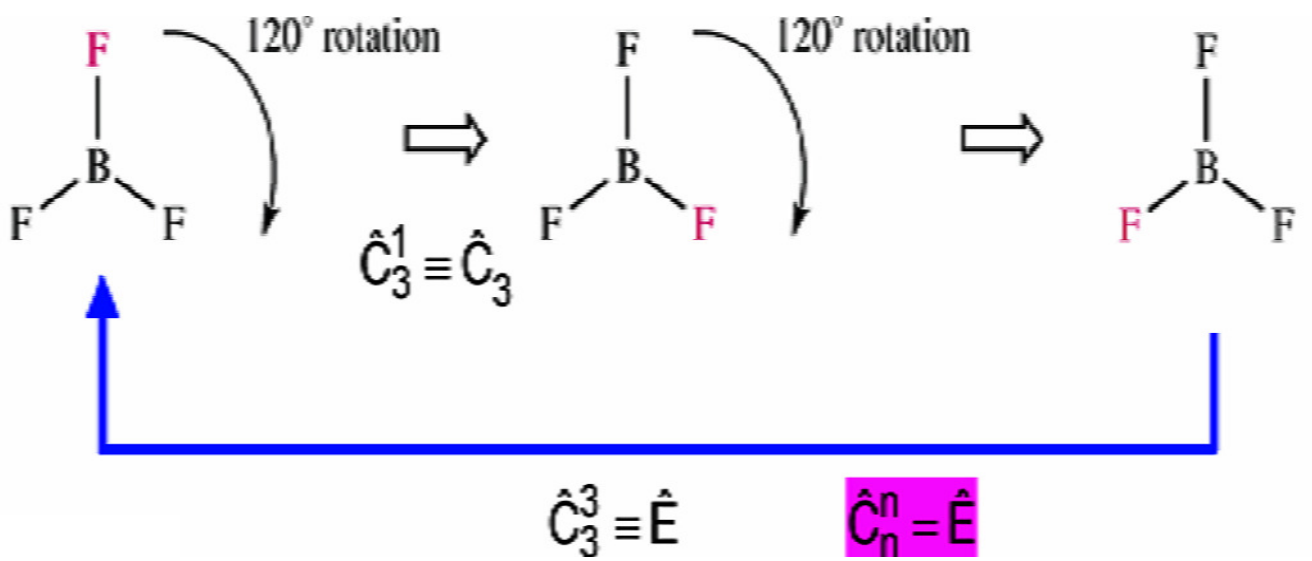


2.- Elementos y operaciones de simetría

2.- Rotación: C_n, rotación de mx360º/n = C_n^m

n = índice de rotación (n = 2 ⟶ 180º; n = 3 ⟶ 120º, n = 4 ⟶ 90º, etc.)

Número de operaciones de un eje C_n = n-1

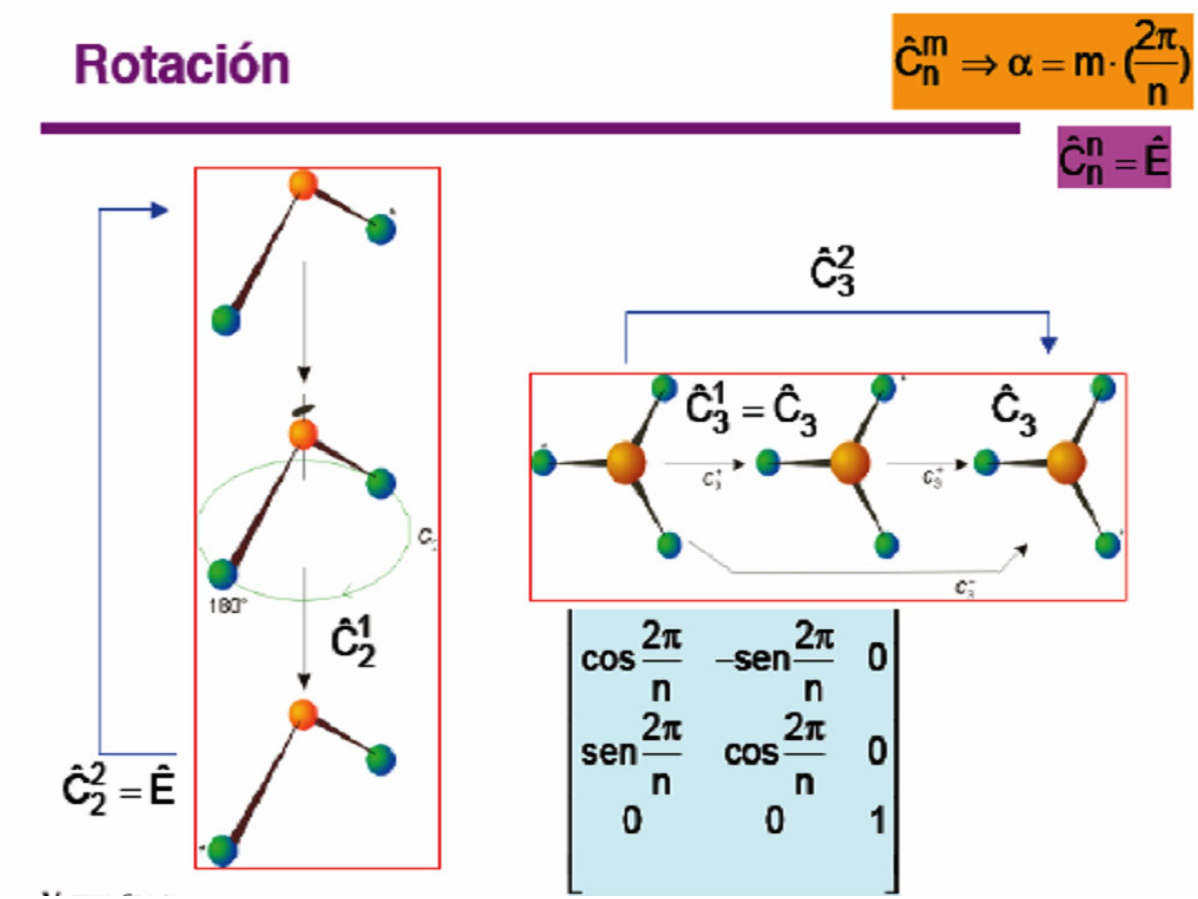


Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf**

2.- Elementos y operaciones de simetría

2.- Rotación: C_n, rotación de mx360º/n = C_n^m

n = índice de rotación (n = 2 ⟶ 180º; n = 3 ⟶ 120º, n = 4 ⟶ 90º, etc.)

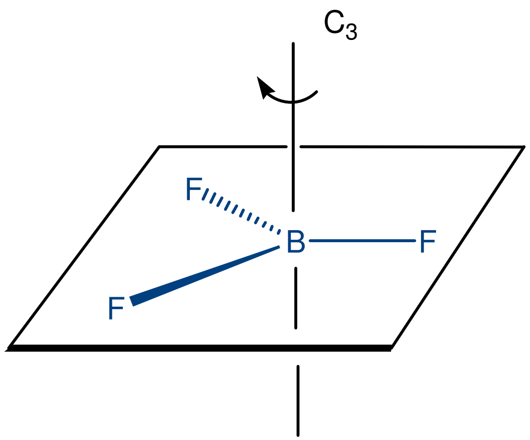


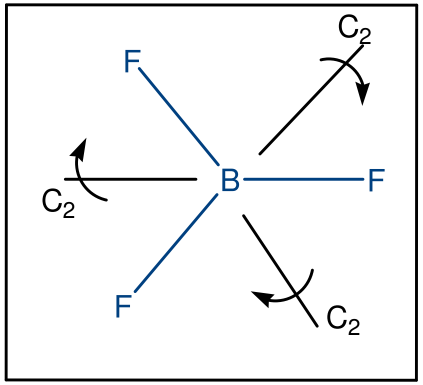
Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf**

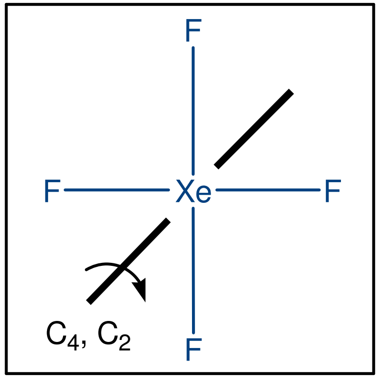
2.- Elementos y operaciones de simetría

2.- Rotación:

Si hay más de 2 ejes de rotación → eje principal = mayor orden



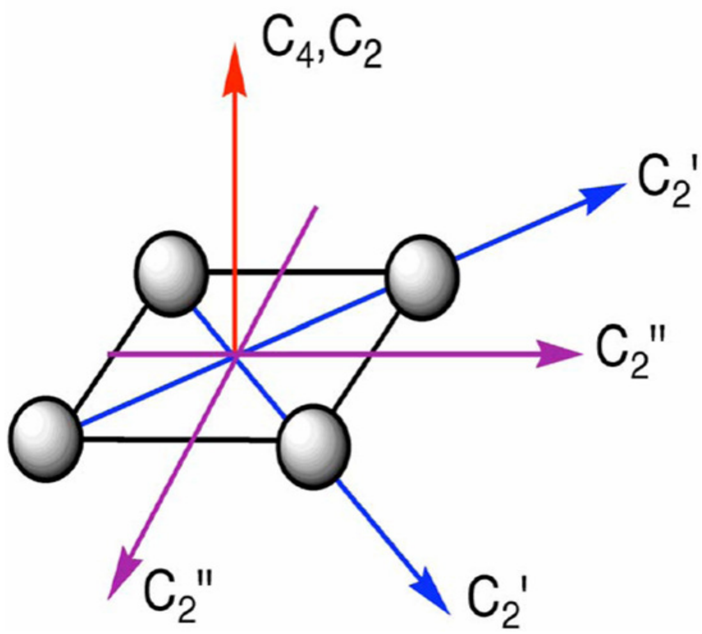




2.- Elementos y operaciones de simetría

2.- Rotación:

Nomenclatura y notación de ejes:



2.- Elementos y operaciones de simetría

2.- Rotación:

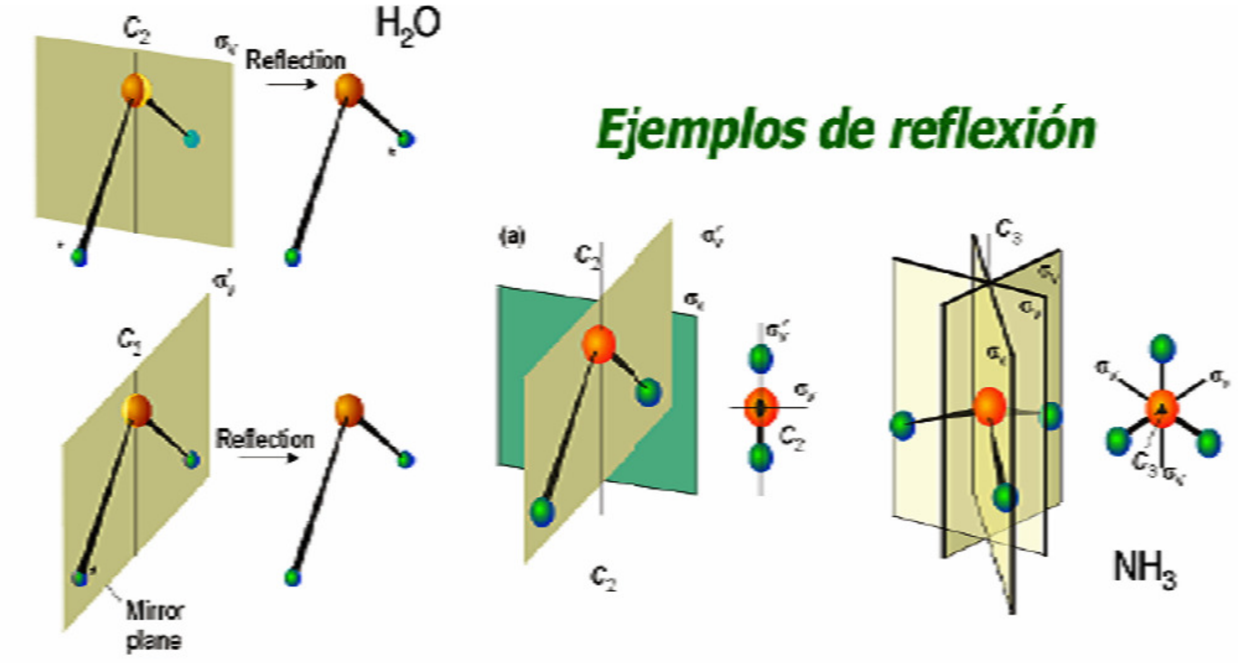
Operaciones de un C_n

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

*Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf***

2.- Elementos y operaciones de simetría

3.- Reflexión: se lleva a cabo a través de un plano (σ)



Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf**

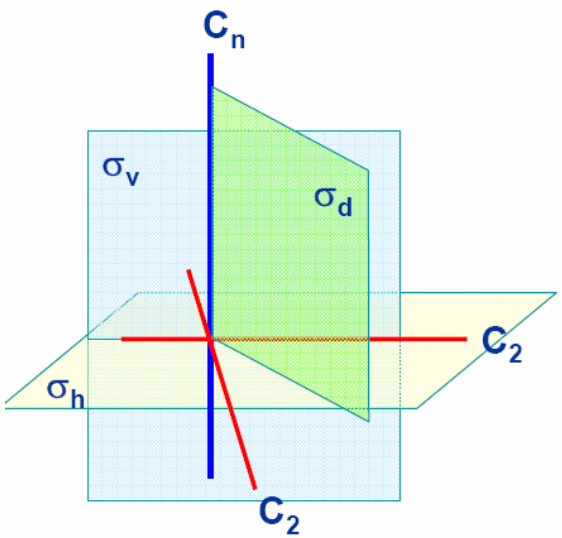
2.- Elementos y operaciones de simetría

3.- Reflexión: se lleva a cabo a través de un plano (σ)

σ_h: Plano de simetría horizontal: Perpendicular al eje de rotación principal.

σ_v: Plano de simetría vertical: Contiene al eje de rotación príncipal
y contiene al mayor número de átomos posible.

σ_d: Plano diédrico: plano vertical que bisecta entre pares de enlaces M-L



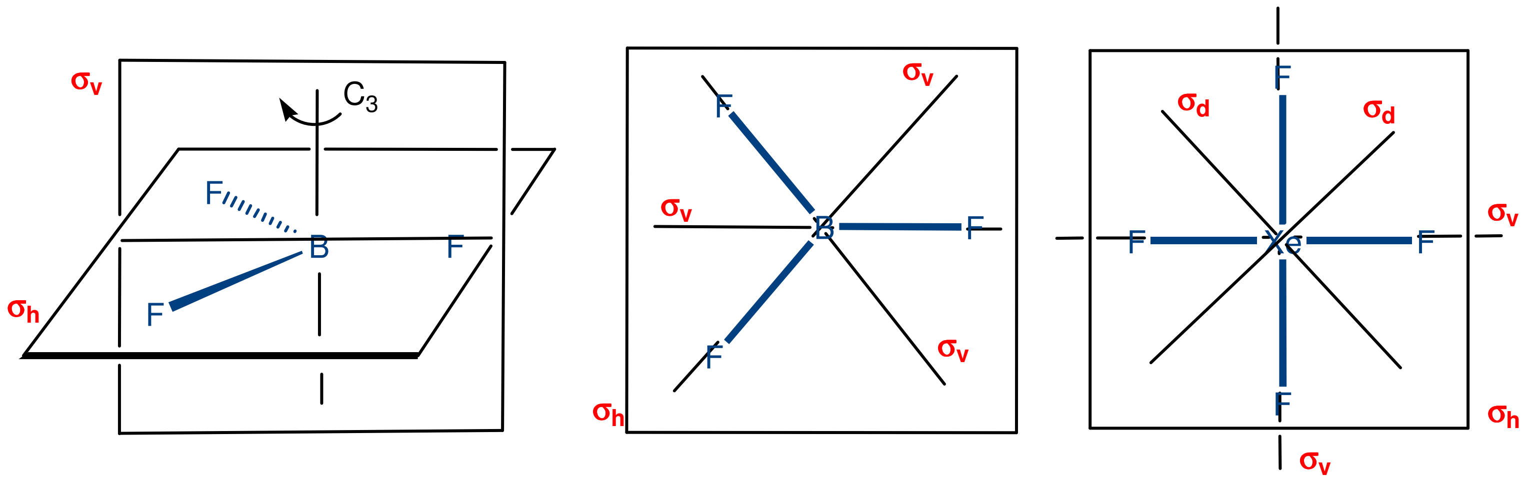
2.- Elementos y operaciones de simetría

3.- Reflexión: se lleva a cabo a través de un plano (σ)

σ_h: Plano de simetría horizontal: Perpendicular al eje de rotación principal.

σ_v: Plano de simetría vertical: Contiene al eje de rotación príncipal
y contiene al mayor número de átomos posible.

σ_d: Plano diédrico: plano vertical que bisecta entre pares de enlaces M-L



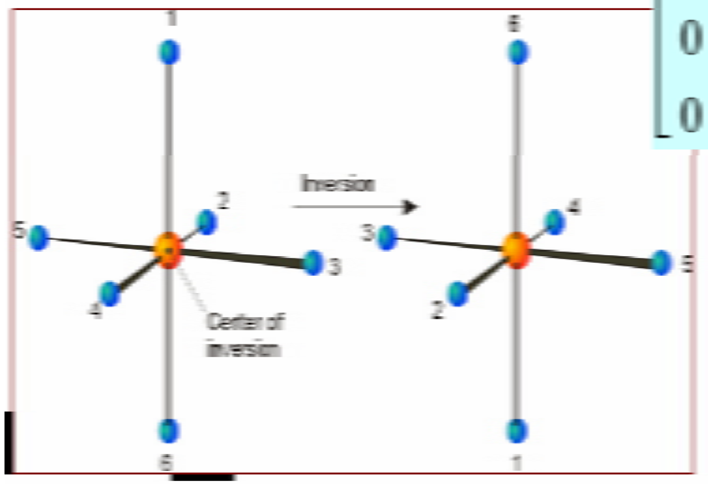
2.- Elementos y operaciones de simetría

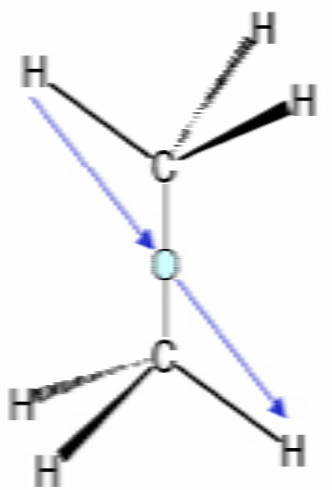
4.- Inversión: Proyecta cada punto a una distancia igual en el otro lado del centro de inversión

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

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

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





Curso 2004-05

T-35

Fuente: *www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf***

2.- Elementos y operaciones de simetría

4.- Rotación impropia: rotación seguida de reflexión (S_n)

Si existe un C_n + plano horizontal $\longrightarrow$ Existe S_n

no es necesariamente cierto

$S_1 \equiv \sigma_{h;}\ S_2 \equiv i$

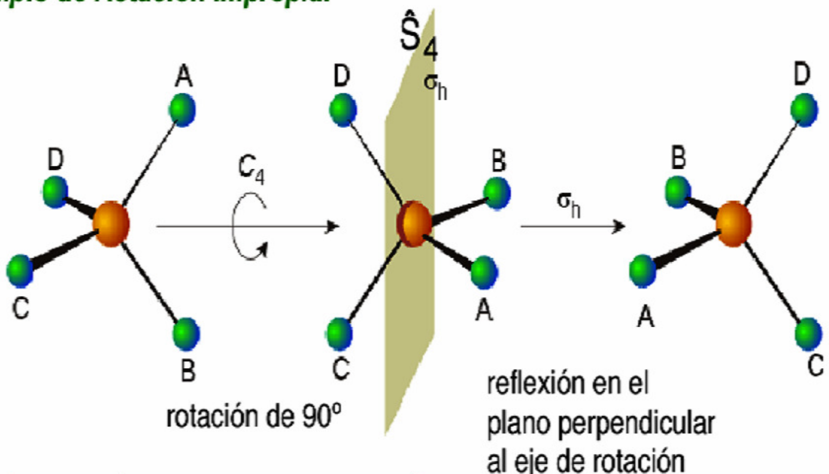
En general: $\mathbf{S_n^m = C_n.\sigma_h = \sigma_h.C_n}$

2.- Elementos y operaciones de simetría

4.- Rotación impropia: rotación seguida de reflexión (S_n)

Rotación-Reflexión

Ejemplo de Rotación impropia:

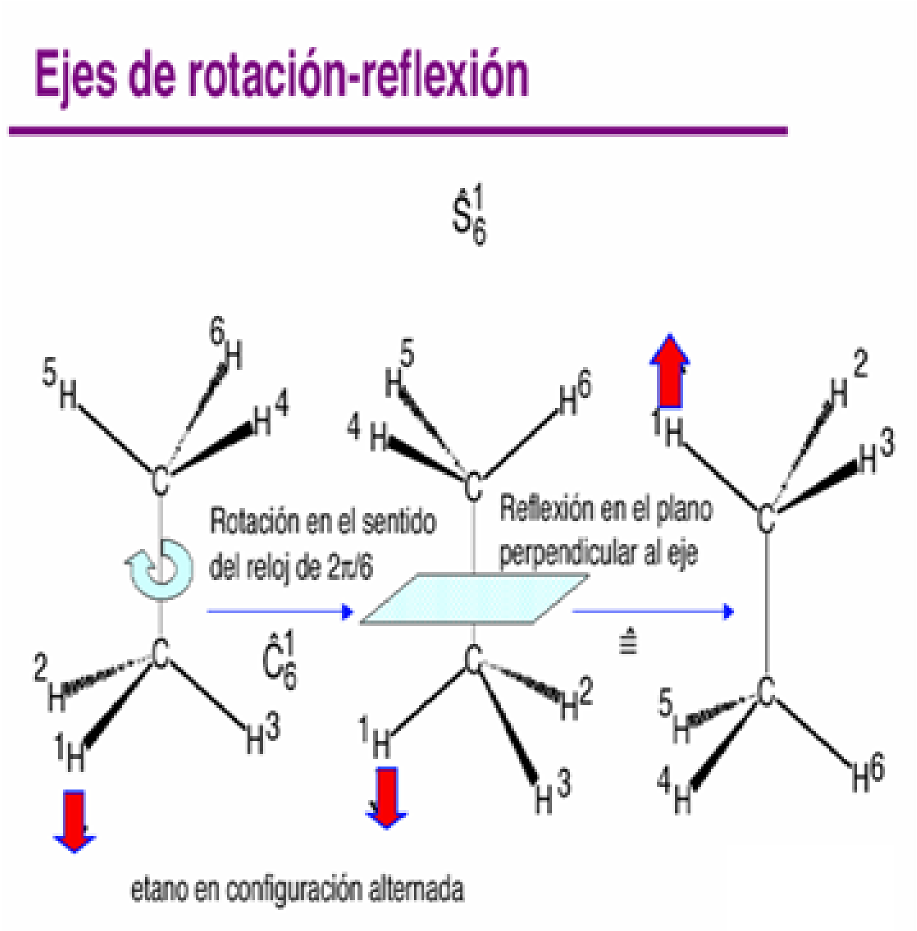


$$(S_n)_z = \begin{bmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen}\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen}\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen}\frac{2\pi}{n}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

*Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf***

2.- Elementos y operaciones de simetría

4.- Rotación impropia: rotación seguida de reflexión (S_n)



*Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf***

2.- Elementos y operaciones de simetría

4.- Rotación impropia: rotación seguida de reflexión (S_n)

Si existe un S_n (n = par) $\longrightarrow$ $C_{n/2}$ colinear con S_n (etano alternada)

Si existe un S_n (n = impar) $\longrightarrow$ C_n y σ_h (etano eclipsada)

Operaciones generadas por un eje S_n

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

2.- Elementos y operaciones de simetría

La tabla 1.2 resume las operaciones asociadas a los elementos de simetría más comunes.

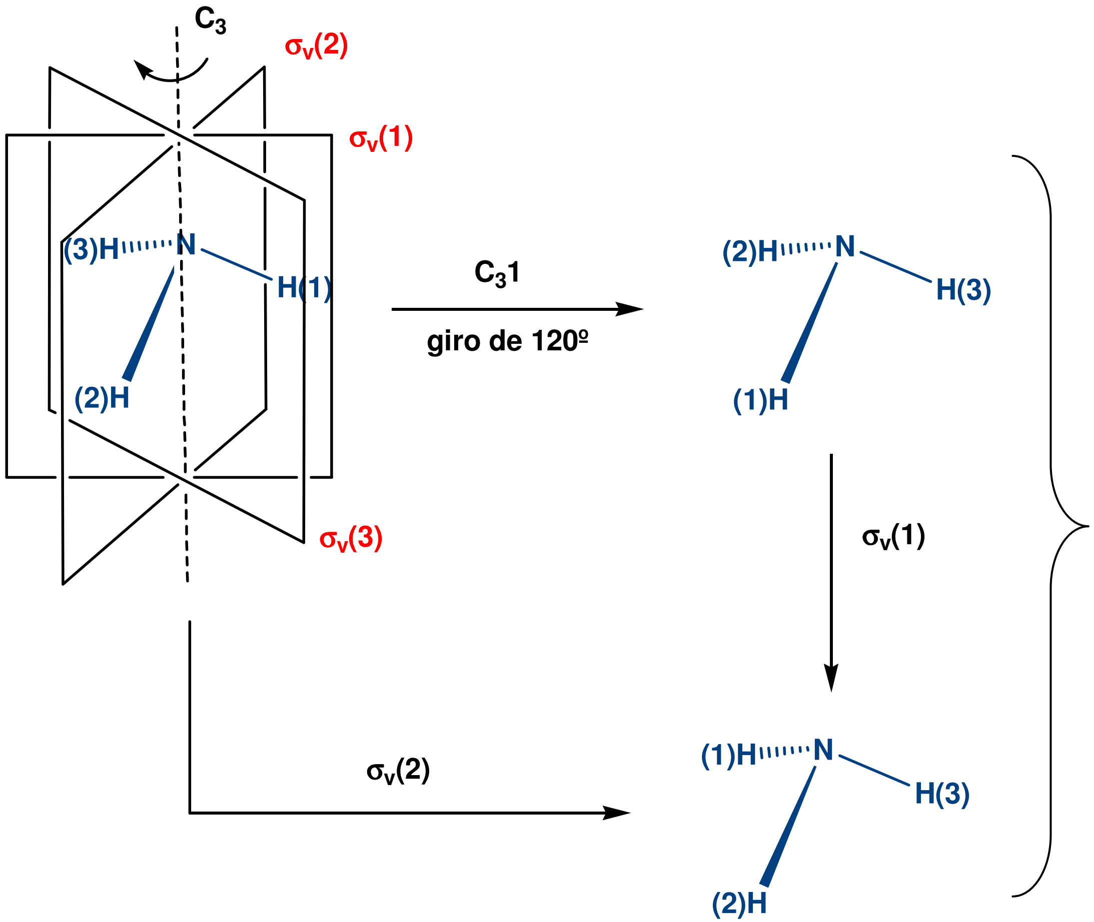
Tabla 1.2. Operaciones asociadas a algunos elementos de simetría

Elemento	*Operaciones asociadas*	*Operaciones a considerar*
E	E	E
C_1	$C_1^1 \equiv C_1^2 \equiv C_1^3 \equiv \ldots \equiv E$	(equivale a E)
C_2	$C_2^1, C_2^2 \equiv E, C_2^3 \equiv C_2^1$, etc.	C_2^1
C_3	$C_3^1, C_3^2, C_3^3 \equiv E, C_3^4 \equiv C_3^1$, etc.	C_3^1, C_3^2
C_4	$C_4^1, C_4^2 \equiv C_2^1, C_4^3, C_4^4 \equiv C_2^2 \equiv E, C_4^5 \equiv C_4^1$, etc.	C_4^1, C_4^3 (e implica un eje C_2)
σ	$\sigma^1, \sigma^2 \equiv E, \sigma^3 \equiv \sigma$, etc.	σ
i	$i^1, i^2 \equiv E, i^3 \equiv i^1$, etc.	i
S_1	$S_1^1 \equiv \sigma_h, S_1^2 \equiv E, S_1^3 \equiv \sigma_h$, etc.	(equivale a σ_h)
S_2	$S_2^1 \equiv i, S_2^2 \equiv E, S_2^3 \equiv i$, etc.	(equivale a i)
S_3	$S_3^1, S_3^2 \equiv C_3^2, S_3^3 \equiv \sigma_h, S_3^4 \equiv C_3^1$, etc.	S_3^1 (e implica un eje C_3 y σ_h)
S_4	$S_4^1, S_4^2 \equiv C_2^1, S_4^3, S_4^4 \equiv E, S_4^5 \equiv S_4^1$, etc.	S_4^1, S_4^3 (e implica un eje C_2)

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

3.- Operaciones consecutivas

La aplicación sucesiva de dos operaciones de simetría tiene como consecuencia otra operación de simetría diferente

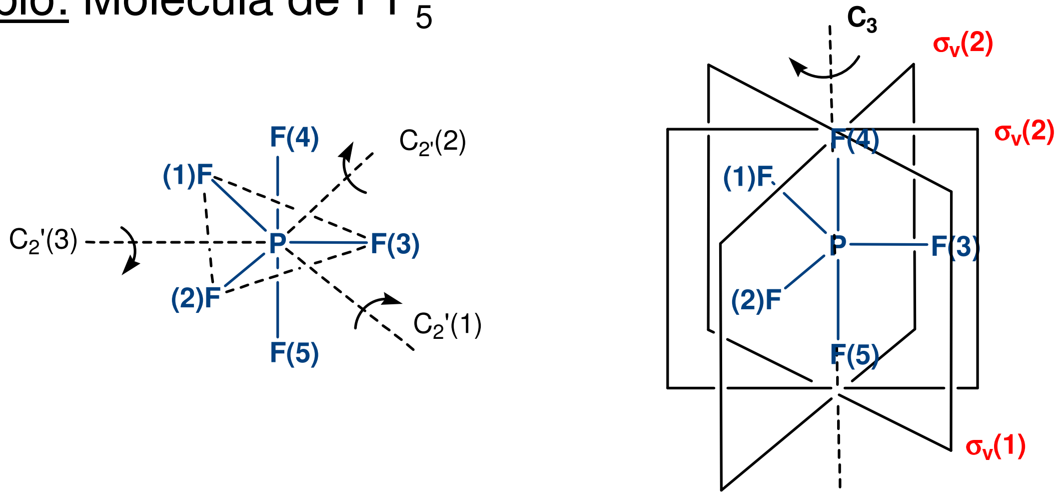


(a la derecha la primera operación)

$$\sigma_v(1)\ .\ C_3^1 = \sigma_v(2)$$

3.- Operaciones consecutivas

Ejemplo: Molécula de PF_5



$\sigma_h C_3^1 = C_3^1 \sigma_h = S_3^1$

$C_3^1 C_2'(1) = C_2'(3) C_3^1 = \sigma_v(2)\sigma_h = C_2'(2)$

$C_3^1 C_2'(2) = C_2'(1) C_3^1 = \sigma_v(3)\sigma_h = C_2'(3)$

$C_3^1 C_2'(3) = C_2'(2) C_3^1 = \sigma_v(1)\sigma_h = C_2'(1)$

$C_2'(1) s_v(1) = \sigma_h = \sigma_v(1) C_2'(1)$

$C_2'(2)\sigma_v(1) = S_3^1$

$\sigma_v(1) C_2'(2) = S_3^5$

$C_2'(3)\sigma_v(1) = S_3^5$

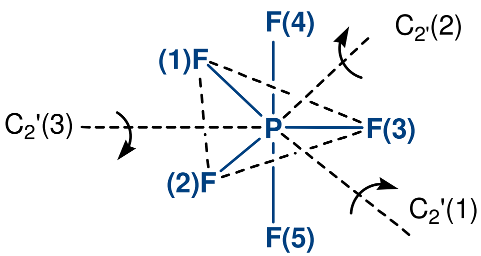
$\sigma_v(1) C_2'(3) = S_3^1$

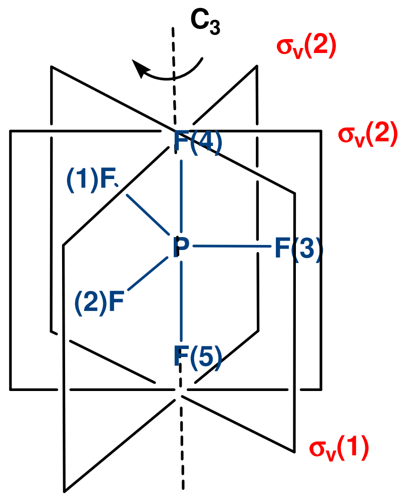
$C_2'(2)\sigma_v(1) C_2'(1) = C_2'(2)\sigma_h = \sigma_v(2)$

$C_3^1 \sigma_v(1)\sigma_h = C_3^1 C_2'(1) = C_2'(2)$

3.- Operaciones consecutivas

Ejemplo: Molécula de PF_5





El orden de aplicación de las operaciones es importante

Si el orden no altera el producto → *multiplicación conmutativa*

4.- Operaciones Inversas

Toda operación A, tiene una inversa B (A^{-1}) → $B \cdot A = E = A \cdot B$

$$\parallel$$

$$A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$$

Por ejemplo: $i^2 = E$

$\sigma^2 = E$

Para la rotación: $C_n^{-1} C_n = E$; $C_n^{-1} = C_n^{n-1}$

4.- Operaciones Inversas

Toda operación A, tiene una inversa B (A^{-1}) → $B \cdot A = E = A \cdot B$

Para un eje S_n:

$$S_n^{-1} S_n = (C_n^{-1} \sigma_h)(C_n^{1} \sigma_h) = (C_n^{-1} \sigma_h)(\sigma_h C_n^{1}) = C_n^{-1} C_n^{1} = E$$

Dado que si n = par, $S_n^{n} = E$ y si n = impar $S_n^{2n} = E$

n = par: $S_n^{n-1} S_n = E;\ S_n^{-1} = S_n^{n-1}$

n = impar: $S_n^{2n-1} S_n = E;\ S_n^{-1} = S_n^{2n-1}$

5.- Grupos puntuales

Todos los elementos de simetría pasan por un punto geométrico que nunca se modifica por aplicación de cualquiera de las propiedades de simetría

Grupo: colección de elementos que posee ciertas propiedades comunes, que permiten que se realicen sobre dicha colección una amplia variedad de multiplicaciones algebráicas

5.- Grupos puntuales

-Condiciones de grupo:

1) Debe existir un elemento de simetría que al multiplicarse por cualquier otro elemento de simetría (conmutar) deje a éste inalterado. Este elemento es la identidad.

$$E \cdot C = C = C \cdot E$$

2) El producto de dos operaciones del grupo debe ser otra operación del grupo

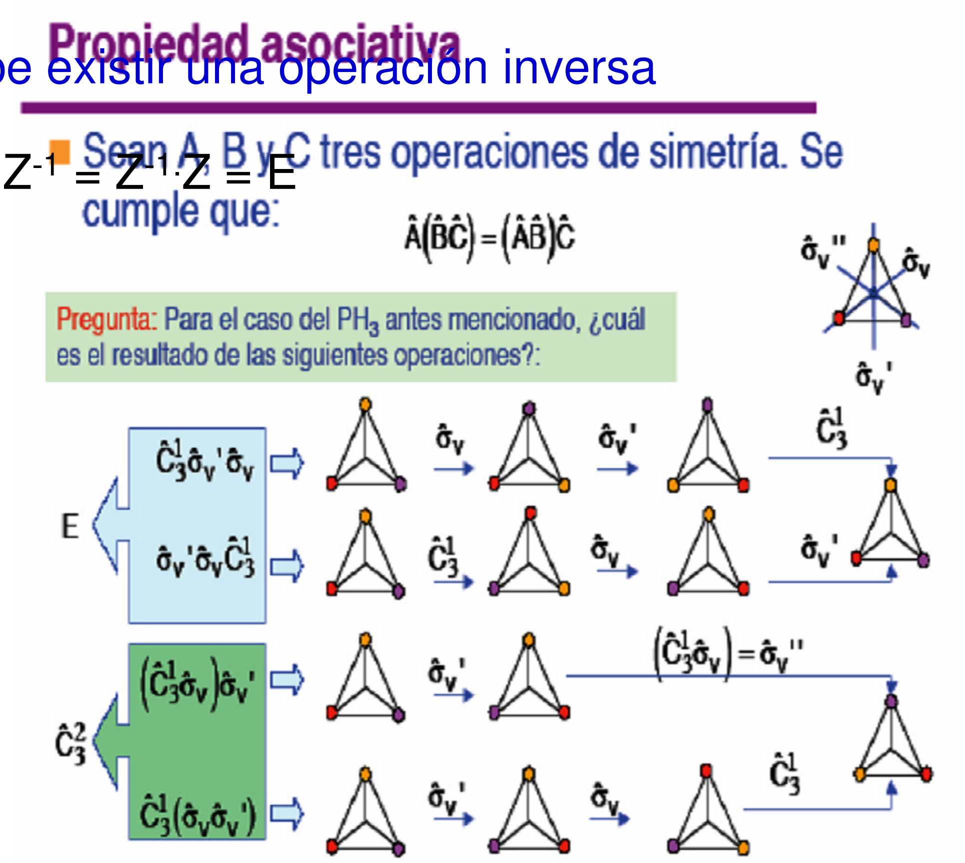
5.- Grupos puntuales

-Condiciones de grupo:

3) La multiplicación es una propiedad asociativa

4) Debe existir una operación inversa

$Z \cdot Z^{-1} = Z^{-1} \cdot Z = E$



Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf**

6.- Tablas de multiplicación de grupos

El orden de multiplicación es = elemento de columna x elemento de fila

Teorema de la redistribución:
Cada fila y cada columna de la tabla de multiplicación de un grupo contiene a cada uno de los elementos del grupo sin que estos se repitan

P. ej.: Grupo C_{2v}

Tabla de multiplicación

$$\begin{cases} [E]\otimes[E]=[E] \\ [C_2]\otimes[C_2]=[E] \\ [\sigma_v]\otimes[\sigma_v]=[E] \\ [\sigma_v']\otimes[\sigma_v']=[E] \end{cases} \qquad \begin{cases} [E]\otimes[C_2]=[C_2] \\ [E]\otimes[\sigma_v]=[\sigma_v] \\ [E]\otimes[\sigma_v']=[\sigma_v'] \end{cases}$$

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E		σ_v
σ_v	σ_v		E	
σ_v'	σ_v'			E

tabla de multiplicación completa

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

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

*Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.**pdf***

7.- Clasificación sistemática de las moléculas en grupos puntuales

h = orden de grupo = nº de operaciones de simetría

Clasificación de las moléculas en grupos $\longrightarrow$ notación de *Schöenflies*

a) Letra mayúscula: **C** si sólo existe un eje principal
D si además del eje principal existen n C_2 perpendiculares
S si sólo existen ejes impropios
T, O, I, grupos de alta simetría

b) Número: indica el eje de mayor orden (por convención el eje *z*)

c) Letra minúscula: **h**, si existe un plano horizontal
v (grupos C) o **d** (grupos D), si existen *n* planos verticales
h es prioritario frente a **v** o **d**

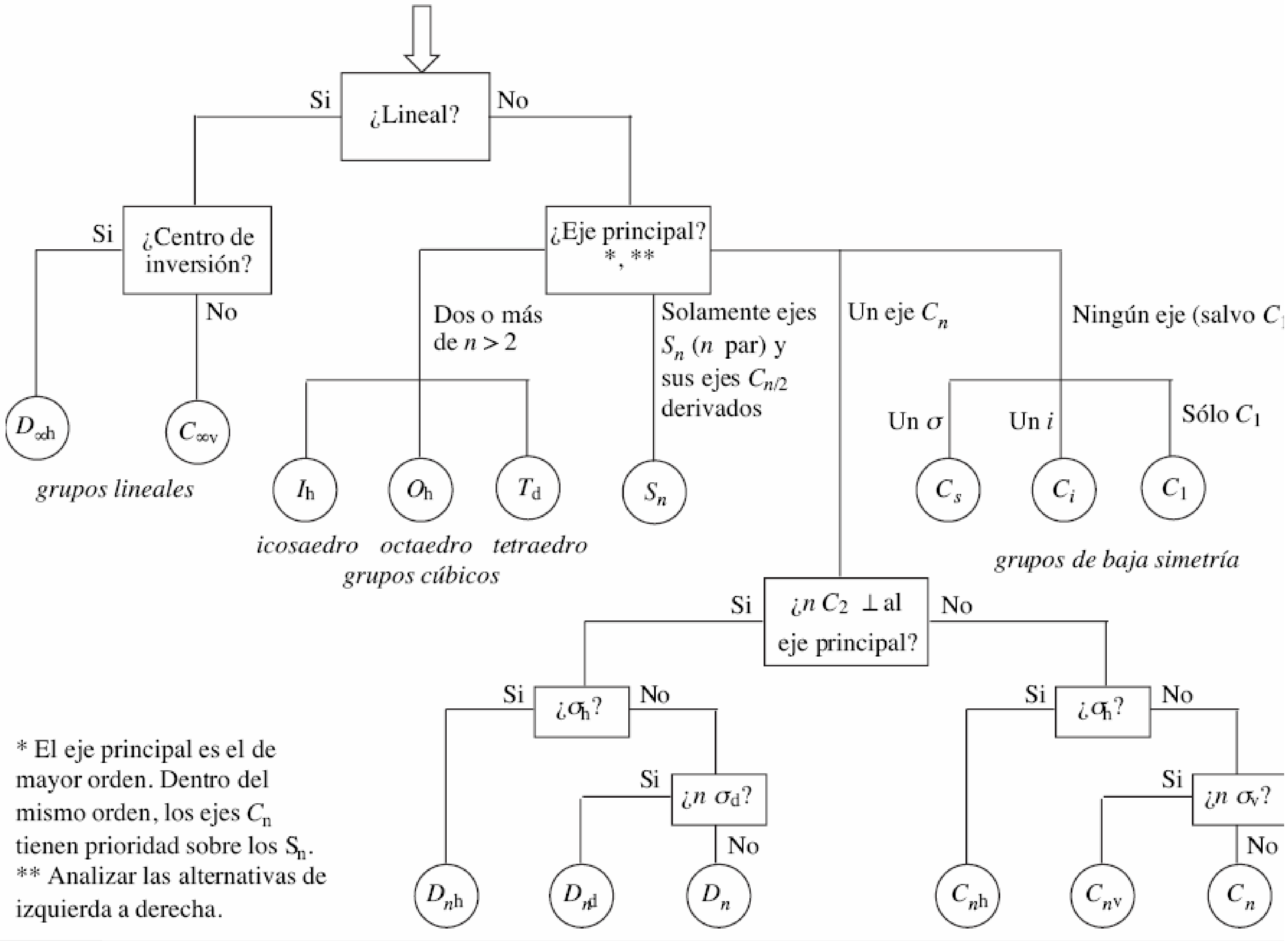
7.- Clasificación sistemática de las moléculas en grupos puntuales

Grupos puntuales

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

Fuente: www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/.../Tema1LQ.pdf

7.- Clasificación sistemática de las moléculas en grupos puntuales



Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

8.- Álgebra de matrices

Las operaciones de simetría se pueden representar por *matrices*

$$\begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 7 & 1 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 3 & 5 \end{bmatrix}$$

Para multiplicar → nº de columnas (1ª matriz) = nº filas (2ª matriz)

$$C_{ij} = \Sigma\, A_{ik} \times B_{kj}$$

C_{ij} = matriz producto. i filas y j columnas

A_{ik} = matriz inicial. i filas y k columnas

B_{kj} = matriz inicial. k filas y j columnas

8.- Álgebra de matrices

$$\begin{bmatrix} 2 & 7 \\ 8 & 9 \end{bmatrix} \text{ x } \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 4 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \cdot 2 + 7 \cdot 4 & 2 \cdot 3 + 7 \cdot 1 \\ 8 \cdot 2 + 9 \cdot 4 & 8 \cdot 3 + 9 \cdot 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 32 & 13 \\ 13 & 33 \end{bmatrix}$$

$$C_{ij} = \Sigma\, A_{ik} \text{ x } B_{kj}$$

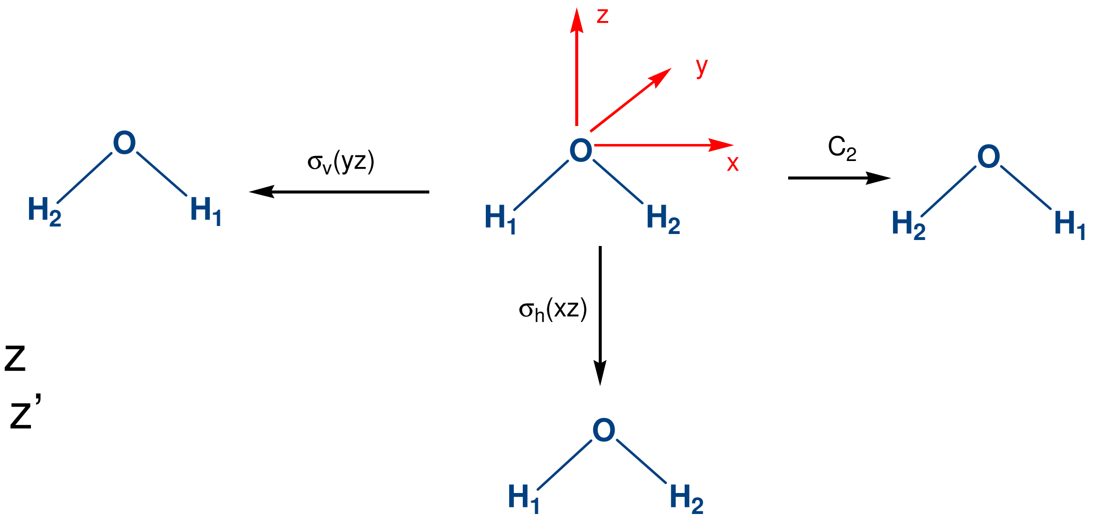
C_{ij} = matriz producto. i filas y j columnas

A_{ik} = matriz inicial. i filas y k columnas

B_{kj} = matriz inicial. k filas y j columnas

9.- Representaciones matriciales de operaciones de simetría

Supongamos la molécula de $H_2O = C_{2v}$



Coordenadas iniciales = x, y, z
Coordenadas nuevas = x’, y’, z’

[coordenadas nuevas] = [matriz de transformación][coordenadas iniciales]

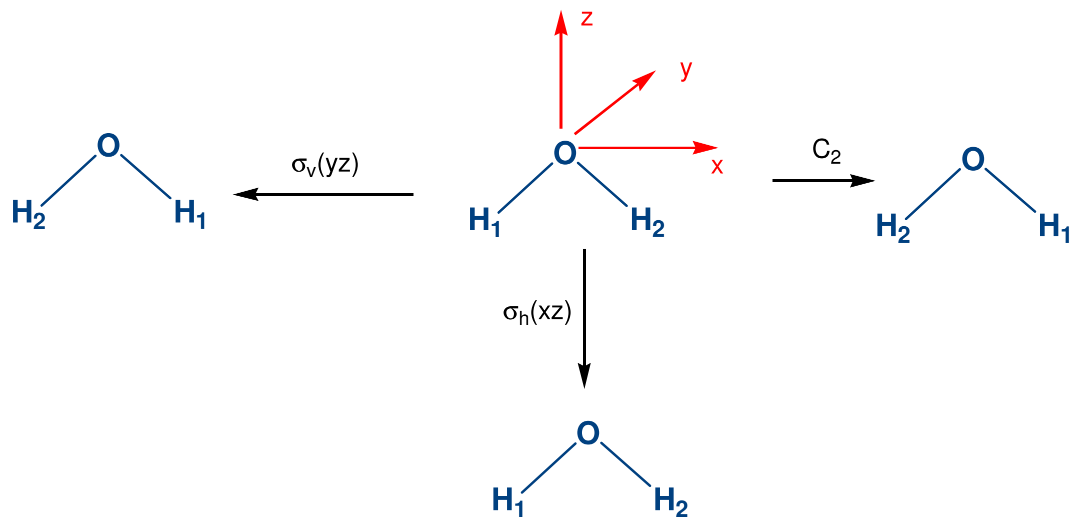
9.- Representaciones matriciales de operaciones de simetría

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{E}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} x = x' \\ y = y' \\ z = z' \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{C_2}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} -x = x' \\ -y = y' \\ z = z' \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\sigma(xz)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} x = x' \\ -y = y' \\ z = z' \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\sigma(yz)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} -x = x' \\ y = y' \\ z = z' \end{matrix}$$



10.- Caracteres (trazas)

El *carácter* (matrices cuadradas) es la suma de los elementos de la diagonal

Para el grupo C_{2v}:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
	3	-1	1	1

Se pueden tratar los tres ejes de forma independiente:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	coordenadas
	1	-1	1	-1	x
	1	-1	-1	1	y
	1	1	1	1	z
Γ	3	-1	1	1	

Representaciones irreducibles

Representación reducible

11.- Tablas de caracteres

Propiedades de las tablas de caracteres:

1) El número total de operaciones de simetría es igual al orden del grupo, 'h'.

2) Las operaciones de simetría en el grupo están agrupadas por clases. Todas las operaciones de simetría de una clase (p. ej, rotaciones C_3, reflexiones σ_h, etc.), tienen los mismos caracteres.

3) El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de simetría, lo cual implica que la tabla de caracteres tiene que tener el mismo número de filas que de columnas.

4) La suma de los cuadrados de las dimensiones de cada representación (traza de E), es igual al número de operaciones de simetría del grupo, que es el orden del grupo.

$$\Sigma[\chi(E)]^2 = h$$

11.- Tablas de caracteres

Propiedades de las tablas de caracteres:

5) La suma de los cuadrados de los caracteres de cada representación irreducible es igual al número de operaciones del grupo.

$$\Sigma[\chi(R)]^2 = h$$

6) Cada par de representaciones irreducibles cumple el principio de ortogonalidad.

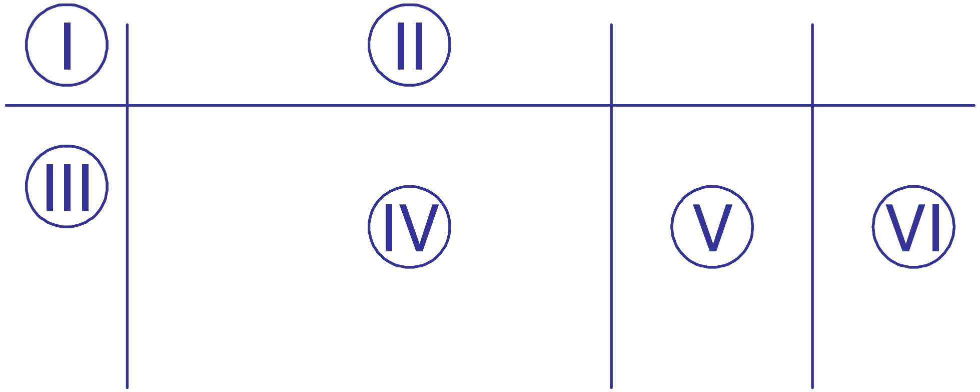
$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A \cdot B \cdot \cos\alpha = 0 \Longrightarrow \alpha = 90º$$

7) Cada tabla de caracteres debe contener una representación irreducible totalmente simétrica.

$$\Sigma[\chi(R)_i \cdot \chi(R)_j] = 0$$

11.- Tablas de caracteres

Tabla de caracteres: conjunto completo de representaciones irreducibles características del grupo puntual



I = símbolo del grupo putual
II = operaciones de simetría agrupadas por clases
III = etiquetas de la representaciones irreducibles
IV = caracteres χ de cada representación
V – VI = comportamiento de simetría de funciones especificadas

11.- Tablas de caracteres

Tabla de caracteres

- Una tabla de caracteres contiene, de una forma altamente simbólica, información sobre como algo que nos interese (un orbital, un enlace,...) se ve afectado por las operaciones de un grupo puntual determinado.
- Cada grupo puntual viene descrito por una única tabla de caracteres que tiene forma de matriz.

Símbolo del grupo puntual

Clases y operaciones de simetría

Bases para las representaciones

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	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)\ (xz, yz)$

Símbolos Mulliken

Caracteres de las representaciones irreducibles

http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem639/cgi-bin/group1.cgi

http://www-theory.mpip-mainz.mpg.de/~gelessus/group.html

11.- Tablas de caracteres

Tabla de caracteres: conjunto completo de representaciones irreducibles características del grupo puntual

Etiquetas de Γ

Reglas de Mulliken

a) La entrada correspondiente a la columna encabezada por la operación identidad *E*, da la degeneración del grupo de simetría. Las etiquetas A y B (Σ en grupos lineales) se asignan a los tipos de simetría no degenerados, E (Π y Δ en grupos lineales) a los doblemente degenerados y T a los triplemente degenerados

b) Las etiquetas A tienen un carácter +1 en la columna encabezada por el giro en torno al eje principal, indicando que no cambian. Las etiqetas B tienen un caracter -1 en la columna del eje principal, indicando que cambian.

c) Los subíndices '1', indican que la representación no cambia en el plano vertical (σ_v), mientras que el subíndice '2' indica cambio.

d) Las etiquetas con columnas sencillas (') no cambian al reflejarse en el plano horizontal σ_h, mientras que las etiquetas con comillas dobles ('') cambian de signo. (si no hay σ_v).

e) El subíndice *g* (gerade) indica signo positivo en la inversión (i), mientras que el subíndice *u* (ungerade) indica camio de signo.

11.- Tablas de caracteres

Completamos la tabla de caracteres para C_{2v}

Según la regla (3) el nº de Γ debe ser igual al nº de clases de grupo (4)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	coordenadas
	1	-1	1	-1	x
	1	-1	-1	1	y
	1	1	1	1	z
	A	B	C	D	

Regla (4):

$$\Sigma[\chi(E)]^2 = h \Longrightarrow 1^2 + 1^2 + 1^2 + A^2 = 4$$

$$\Downarrow$$

$$A = 1$$

- Regla (6)

$$\Sigma[\chi(R)_i \cdot \chi(R)_j] = 0 \Longrightarrow (1)A + (1)B + (1)C + (1)D = 0$$

$$(1)A + (-1)B + (-1)C + (1)D = 0$$

$$\Downarrow$$

$$B = 1;\ C = -1;\ D = -1$$

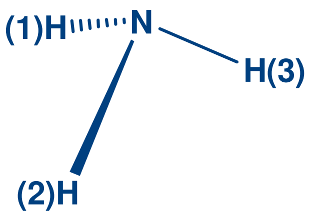
11.- Tablas de caracteres

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	coordenadas
	1	-1	1	-1	x
	1	-1	-1	1	y
	1	1	1	1	z
	A	B	C	D	

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	coordenadas
B_2	1	-1	1	-1	x
B_1	1	-1	-1	1	y
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	

11.- Tablas de caracteres

Grupo C_{3v} (NH_3):



$$\text{operaciones}\left\{\begin{array}{l} C_3 = C_3^1,\ C_3^2,\ C_3^3 \\ \qquad\quad\ \ \equiv \quad\ \equiv \\ \qquad\quad C_3^{-1} \quad E \\ E,\ 3\sigma_v \end{array}\right\} \begin{array}{c}\text{en total 6 operaciones} \\ (h = 6)\end{array}$$

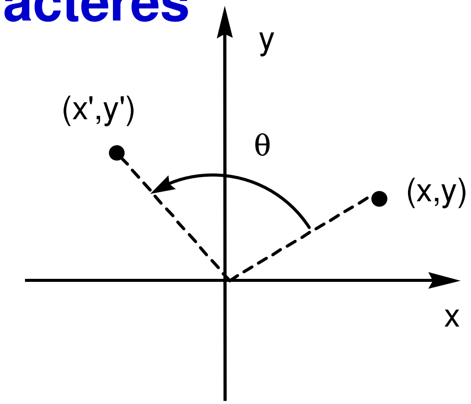
clases: E, C_3, σ_v

Matrices de transformación:

$$\underset{\textbf{E}}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} \qquad \underset{\sigma(xz)}{\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}} \equiv \text{ sólo varía y}$$

11.- Tablas de caracteres

Para un C_n:



de modo que :

$x' = x\cos\theta - y\,\mathrm{sen}\theta$
$y' = x\,\mathrm{sen}\theta + y\cos\theta$

$$\begin{bmatrix} x' \\ Y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\mathrm{sen}\theta \\ \mathrm{sen}\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ Y \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ Y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\mathrm{sen}\theta & 0 \\ \mathrm{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ Y \\ z \end{bmatrix}$$

Para C_3, giro de 120º ($2\pi/3$):

$$\begin{bmatrix} x' \\ Y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \cos 120 & -\mathrm{sen}120 & 0 \\ \mathrm{sen}120 & \cos 120 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{C_3} \begin{bmatrix} x \\ Y \\ z \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{C_3} \begin{bmatrix} x \\ Y \\ z \end{bmatrix}$$

11.- Tablas de caracteres

Grupo C_{3v} (NH_3):

Dado que hay 3 clases de simetría = 3 representaciones irreducibles

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	1	1	1
	x	y	z
	a	b	c

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	x	y	z

Regla (5):

$$\Sigma[\chi(R)]^2 = h; \quad x^2 + 2y^2 + 3z^2 = 6$$

Regla (4):

$$\Sigma[\chi(E)]^2 = h$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	1		
	x		
	a		

$\Rightarrow$ $1^2 + x^2 + a^2 = 6$

$\Downarrow$

$x = 2$
$a = 1$

11.- Tablas de caracteres

Grupo C_{3v} (NH_3):

Los caracteres restantes se pueden determinar usando las dos reglas:

$$\Sigma[\chi(R)]^2 = h \qquad\qquad \Sigma[\chi(R)_i \cdot \chi(R)_j] = 0$$

$$x^2 + 2y^2 + 3z^2 = 6 \quad \rightarrow \quad 2^2 + 2y^2 + 3z^2 = 6 \qquad\qquad (1)2 + 2(1)y + 3(1)z = 0$$

$$a^2 + 2b^2 + 3c^2 = 6 \quad \rightarrow \quad 1^2 + 2b^2 + 3c^2 = 6 \qquad\qquad (1)1 + 2(1)b + 3(1)c = 0$$

de donde:

$$x = 2;\ y = -1,\ z = 0$$

$$a = 1;\ b = 1;\ c = -1$$

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

12.- Propiedades moleculares y simetría

La simetría ayuda a entender las propiedades moleculares

Propiedad molecular $\longrightarrow$ Representación reducible Γ_ν.

Caracteres $\chi_\nu(R)$

Si la propiedad: cambia — $\chi_\nu(R) = -1$

no cambia — $\chi_\nu(R) = -1$

Γ_ν = conjunto de caracteres frente a todas las clases de operación de un grupo

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: Orbital $2p_x$ de una molécula de H_2O (C_{2v})

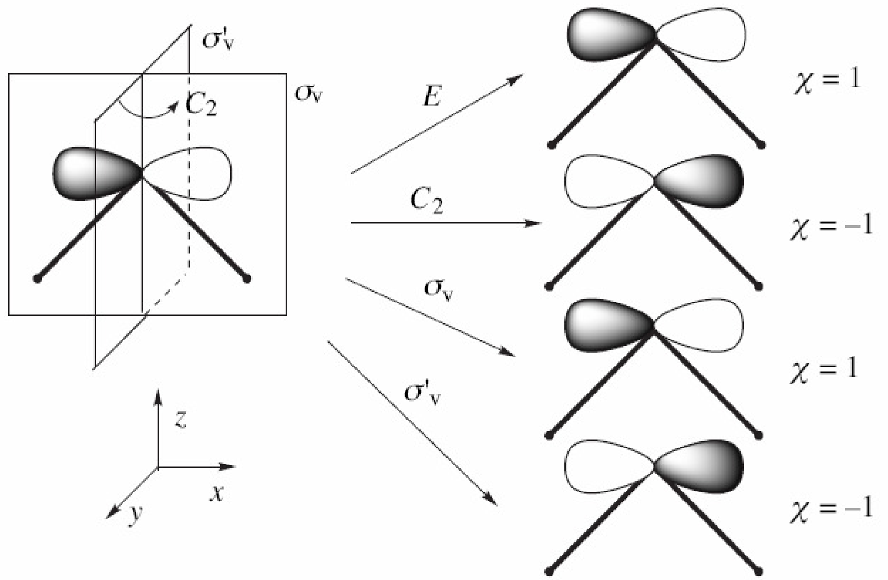


Figura 1.8. Determinación del conjunto de caracteres o *representación* de un orbital $2p_x$ del átomo central en una molécula C_{2v}, tal como el H_2O. Esta representación $(1, -1, 1, -1)$ recibe el símbolo b_1. (consultar más adelante la tabla de caracteres del grupo).

Cuestión: Determinar los símbolos de Mulliken para los tres orbitales *2p* y los cinco orbitales *3d* para una molécula de simetría C_{2v}.

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: molécula de H_2O (C_{2v}), formación de enlaces O-H

Consideramos: 3 orbitales 2p (O), 1 orbital 2s (O)
2 combinaciones orbitales 1s (H).
- Suma (+, +)
- Resta (+, -)

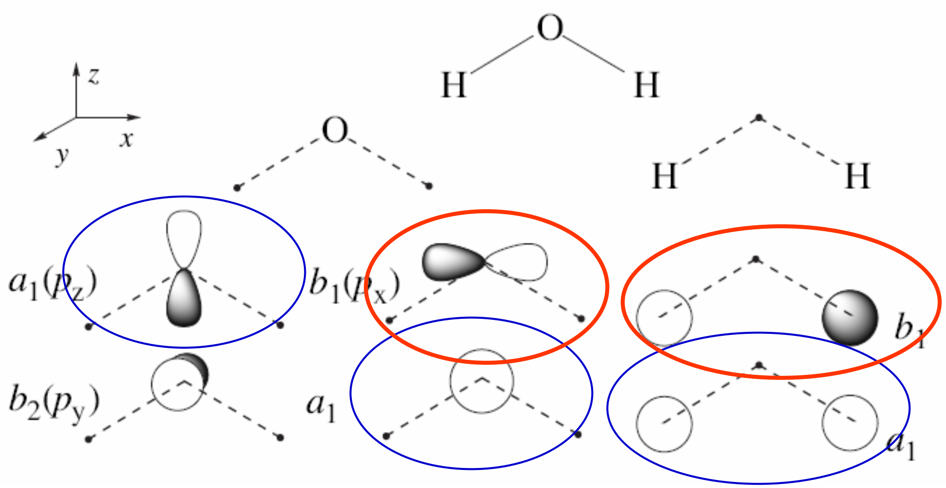


Figura 1.9. Molécula de agua. Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones, adaptadas a la simetría, de los orbitales $1s$ de los hidrógenos. Operando según se indica en la figura 1.8, se ha asignado la representación de simetría a_1, b_1 o b_2 a la que pertenece cada orbital. La representación para los orbitales $2p$ del oxígeno se puede obtener más fácilmente buscando en la tabla de caracteres la representación irreducible a la que pertenecen las coordenadas x, y, z.

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

12.- Propiedades moleculares y simetría

<u>Ejemplo:</u> molécula O_h MH_6. ⟶ Combinaciones de simetría de los orbitales

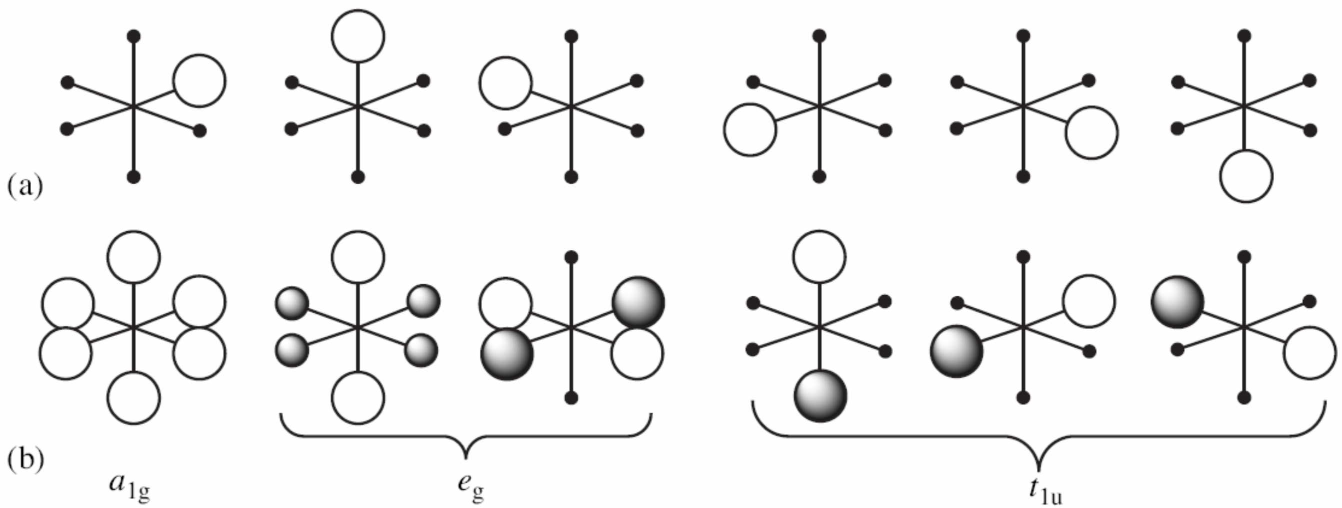


Figura 1.10. (a) Los 6 orbitales $1s$ de 6 hidrógenos en un entorno octaédrico. (b) Las 6 combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales anteriores.

Para construir la representación:

a) Los orbitales que cambian de posición ⟶ carácter nulo

b) Los orbitales que no cambian ⟶ carácter +1

c) Los orbitales que cambian ⟶ carácter -1

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: molécula O_h MH_6. ⟶ Combinaciones de simetría de los orbitales

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Representación reducible

Una representación reducible es igual a la suma de los productos de los caracteres de la representación reducible e irreducibles, dividida por el orden de grupo

$$n_i = (1/h)\Sigma g_r \chi_v(R)\chi_i(R)$$

donde, h = orden del grupo

g_r = número de operaciones de simetría equivalentes de tipo R

$\chi_v(R)$ = carácter de la representación reducible frente a la operación R

$\chi_i(R)$ = carácter de la representación irreducible (aparece en la tabla de caracteres)

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: molécula O_h MH_6. → Combinaciones de simetría de los orbitales

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Representación reducible

Una representación reducible es igual a la suma de los productos de los caracteres de la representación reducible e irreducibles, dividida por el orden de grupo

$$n_i = (1/h)\Sigma g_r \chi_v(R) \chi_i(R)$$

$$\left(\begin{array}{c}\text{nº de representaciones}\\ \text{irreducibles de un}\\ \text{determinado tipo}\end{array}\right) = (1/h)\sum_{R}\left(\begin{array}{c}\text{carácter de la}\\ \text{representación}\\ \text{reducible}\end{array}\right)\left(\begin{array}{c}\text{carácter de la}\\ \text{representación}\\ \text{irreducible}\end{array}\right)$$

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: molécula O_h MH_6. ⟶ Combinaciones de simetría de los orbitales

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

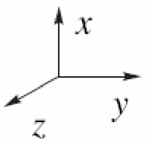
$$n(a_{1g}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}1 + 8{\cdot}0{\cdot}1 + 6{\cdot}0{\cdot}1 + 6{\cdot}2{\cdot}1 + 3{\cdot}2{\cdot}1 + 1{\cdot}0{\cdot}1 + 6{\cdot}0{\cdot}1 + 8{\cdot}0{\cdot}1 + 3{\cdot}4{\cdot}1 + 6{\cdot}2{\cdot}1) = 1$$
$$n(a_{2g}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}1 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1) + 3{\cdot}2{\cdot}1 + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}1 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1)) = 0$$
$$n(e_g) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}2 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}0 + 3{\cdot}2{\cdot}2 + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}2 + 6{\cdot}2{\cdot}0) = 1$$
$$n(t_{1g}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}3 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}1 + 3{\cdot}2{\cdot}(-1) + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}(-1) + 6{\cdot}2{\cdot}(-1)) = 0$$
$$n(t_{2g}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}3 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1) + 3{\cdot}2{\cdot}(-1) + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}(-1) + 6{\cdot}2{\cdot}1) = 0$$
$$n(a_{1u}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}1 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}1 + 3{\cdot}2{\cdot}1 + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}(-1) + 6{\cdot}2{\cdot}(-1)) = 0$$
$$n(a_{2u}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}1 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1) + 3{\cdot}2{\cdot}1 + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}(-1) + 6{\cdot}2{\cdot}1) = 0$$
$$n(e_u) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}2 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}0 + 3{\cdot}2{\cdot}2 + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}(-2) + 6{\cdot}2{\cdot}0) = 0$$
$$n(t_{1u}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}3 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}1 + 3{\cdot}2{\cdot}(-1) + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}1 + 6{\cdot}2{\cdot}1) = 1$$
$$n(t_{2u}) = (1/48)\ (1{\cdot}6{\cdot}3 + 0 + 0 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1) + 3{\cdot}2{\cdot}(-1) + 0 + 0 + 0 + 3{\cdot}4{\cdot}1 + 6{\cdot}2{\cdot}(-1)) = 0$$

Por tanto: $\Gamma_\sigma = a_{1g} + e_g + t_{1u}$

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm

12.- Propiedades moleculares y simetría

Ejemplo: Construcción de orbitales híbridos en BF_3 (D_{3h})



Grupo D_{3h}

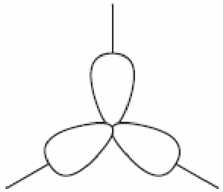


Figura 1.11. Los tres orbitales híbridos con los que se enlaza el átomo central de una molécula triangular plana.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{hib}	3	0	1	3	0	1

Esta representación se reduce a:

$$\Gamma_\sigma = a_1' + e'$$

En la tabal de caracteres: $a_1' = s$, $e' = p_x, p_y$

$$\left.\begin{array}{l} a_1' = s \\ e' = p_x, p_y \end{array}\right\} \quad sp^2 = s + p_x + p_y$$

Fuente: Ernesto de Jesús. http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm