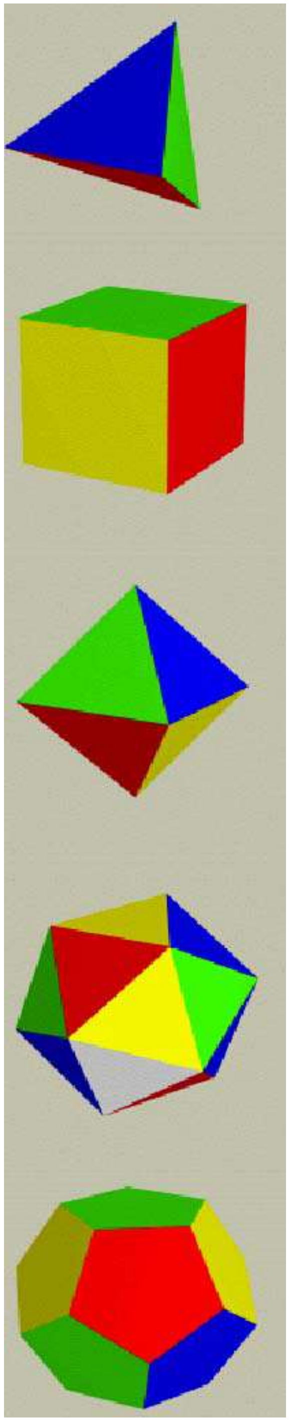
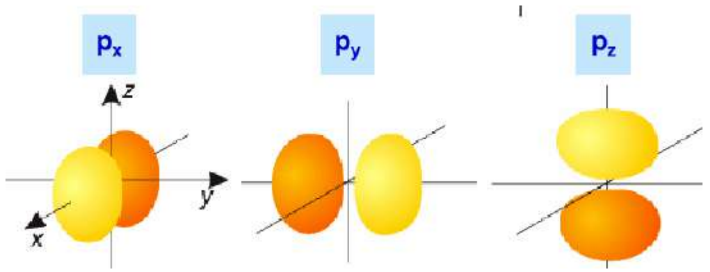


Tema 1. Operaciones y elementos de simetría.

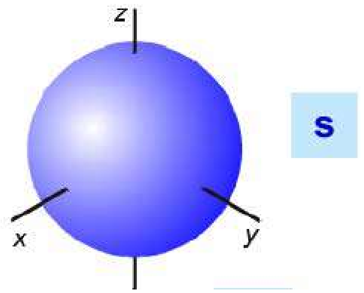
Objetivos:

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

Que nos permitirán:



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



Esquema del tema

Elementos y Operaciones de simetría

Simetría molecular:

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

Concepto de simetría

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

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

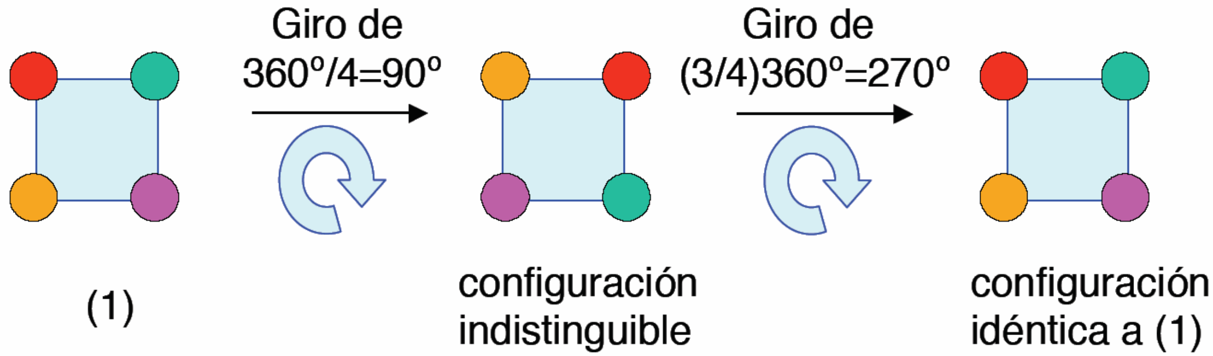
Para intercambiarlas el objeto se puede **rotar**, **reflejar** o **invertir**.

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

Operaciones de simetría: Definición

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

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



Elemento de simetría: Definición

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

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

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

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

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

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

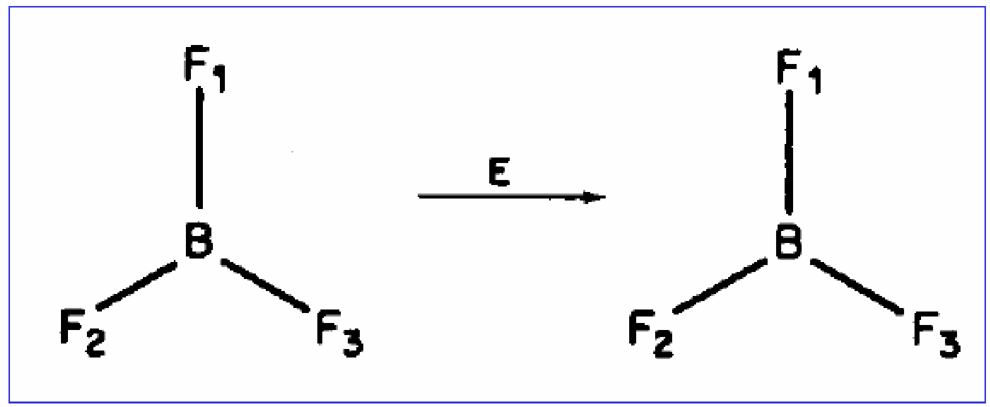
Identidad: Se simboliza por la letra E

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

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

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

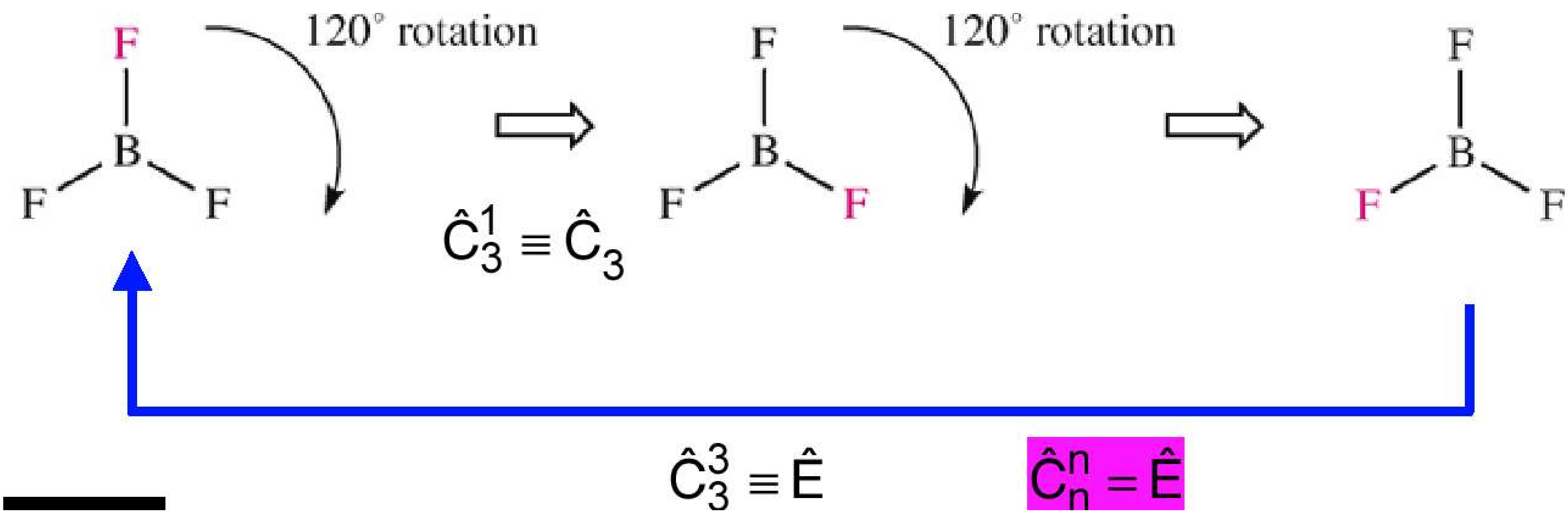
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



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

Rotación: Se simboliza por C_n^m

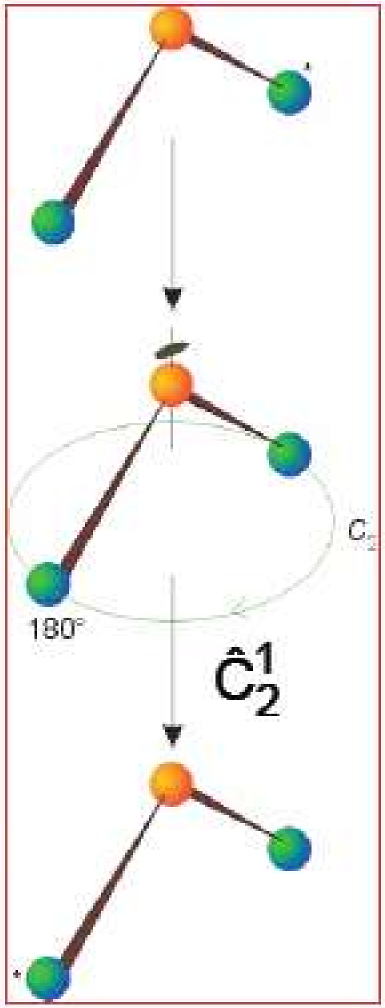
- La operación de rotación consiste en realiza un giro de m·360º/n alrededor de un eje de rotación, C_n.
- El subíndice **n** indica el **orden de la rotación**. Si n=2 se gira 180º, si n=3 se gira 120º.
- En general el ángulo de giro es: α=360º/n=2π/n
  - Una rotación (en el sentido de las agujas del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



Rotación

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

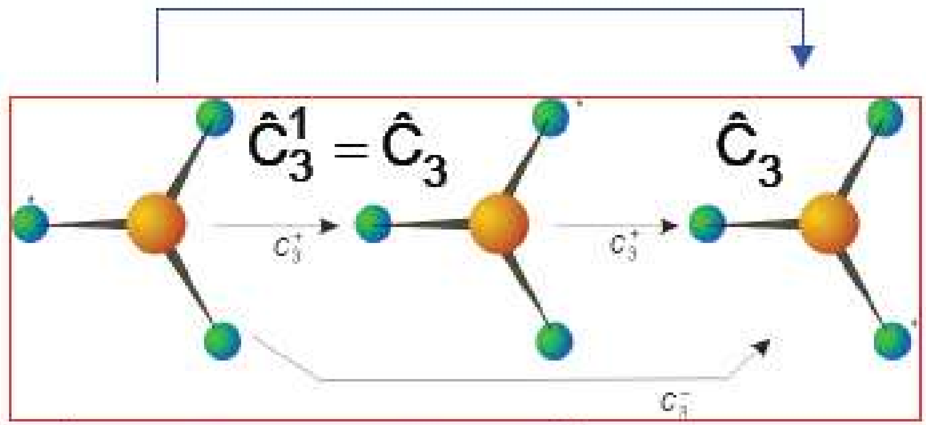
$$\hat{C}_n^n = \hat{E}$$



$\hat{C}_2^1$

$\hat{C}_2^2 = \hat{E}$

$\hat{C}_3^2$



$\hat{C}_3^1 = \hat{C}_3$

$\hat{C}_3$

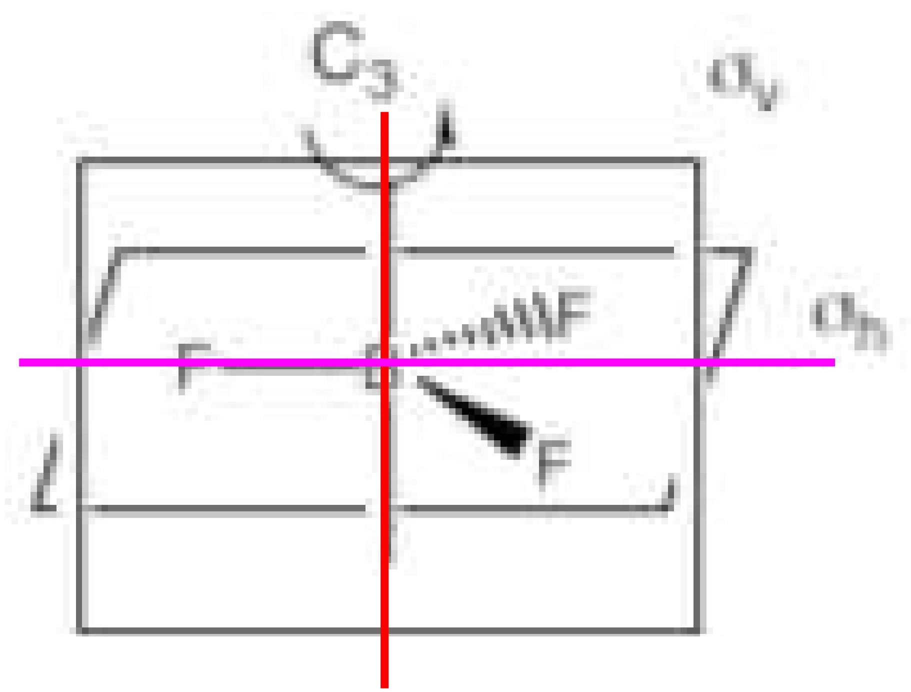
$$\begin{bmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\operatorname{sen}\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \operatorname{sen}\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ejes de rotación: Se le asigna el símbolo C_n.

- Cuando existen dos o más ejes de rotación, uno de ellos suele ser el de mayor orden y se dispone perpendicular al resto, recibe el nombre de **eje de rotación principal**

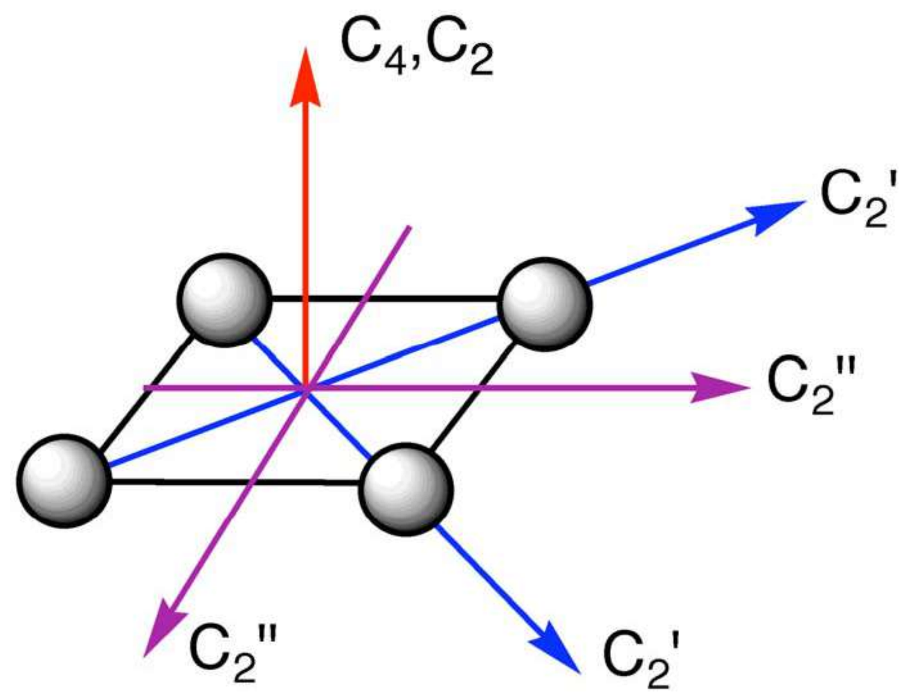
- Conviene alinear este eje de rotación principal de modo que coincida con el eje de coordenadas z.

Molécula de BF_3.
Eje principal C_3



Es frecuente que coexistan **ejes de rotación del mismo orden en una molécula pero que geométricamente no sean equivalentes**. Caso XeF_4: tiene un C_4, pero 5 C_2

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



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

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

Operaciones generadas por un C_n

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

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

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

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

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

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

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

Operaciones generadas por un C_n

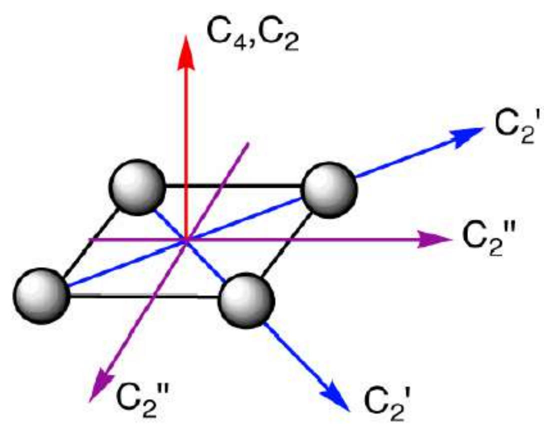
Eje de rotación	n	ángulo de giro	símbolo
Binario	2	180	C_2
Ternario	3	120	C_3
		240	C_3^2
Cuaternario	4	90	C_4
		180	$C_4^2 = C_2$
		270	C_4^3
Orden 5	5	72	C_5
		144	C_5^2
		216	C_5^3
		288	C_5^4
Senario	6	60	C_6
		120	$C_6^2 = C_3$
		180	$C_6^3 = C_2$
		240	C_6^4
		300	C_6^5

Las operaciones que son geométricamente equivalentes se agrupan en **clases de operaciones**.

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

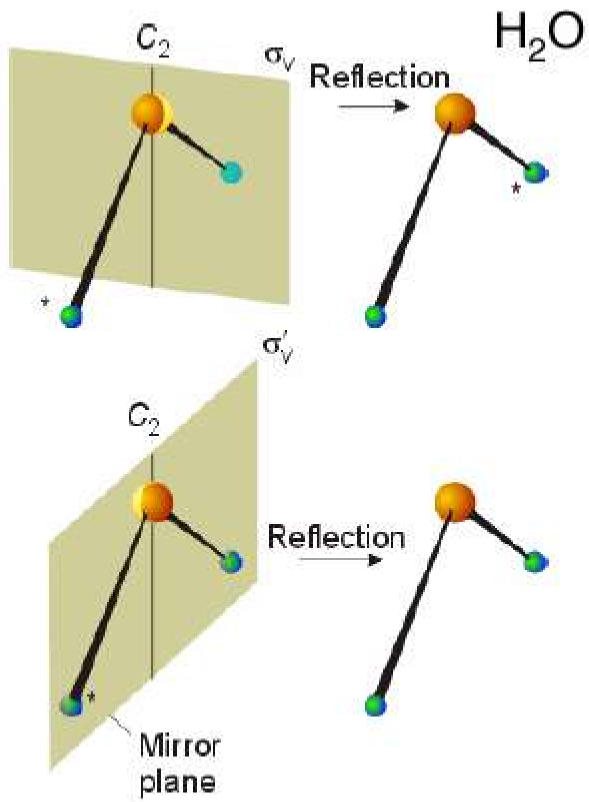
$$\boxed{2\hat{C}_4,\ \hat{C}_2(=\hat{C}^2_4),\ 2\hat{C}'_2,\ 2\hat{C}''_2}$$

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

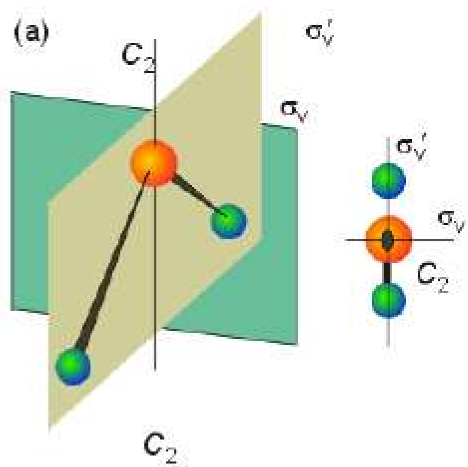


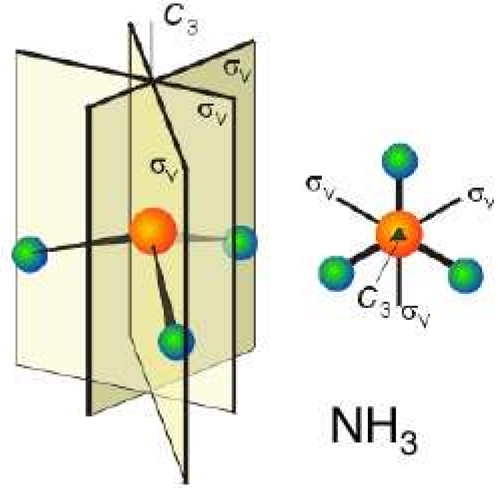
Reflexión: Se denota mediante el símbolo σ

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



Ejemplos de reflexión





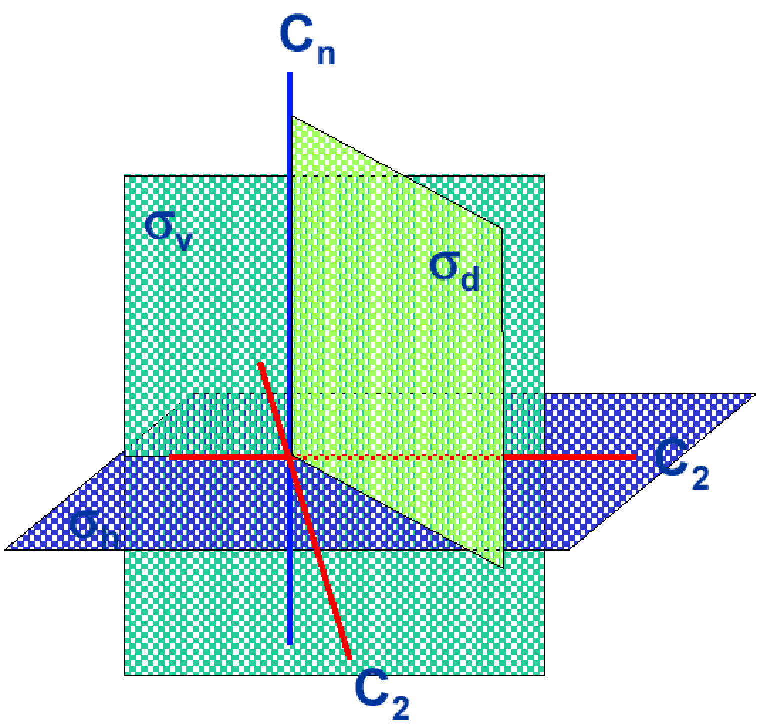
Tipos de planos de reflexión

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

σ_h: Plano de simetría horizontal
Se sitúa perpendicularmente al eje de rotación propia principal

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

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



Plano de reflexión

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

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

Operaciones generadas por un plano

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

Inversión

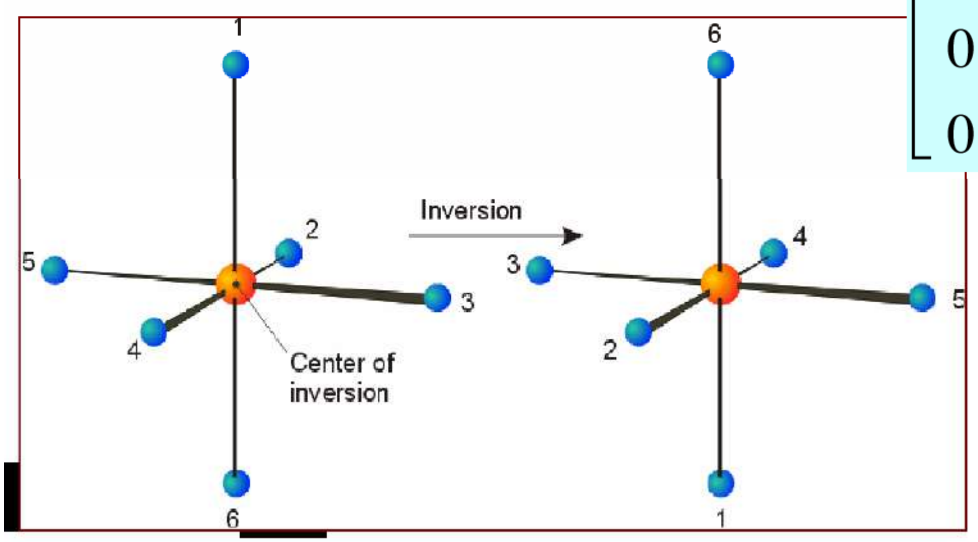
Es una operación que traslada un punto en una línea a través del origen (centro de inversión) a una distancia igual al otro lado del origen, de modo que transforma un punto con coordenadas (xyz) en otro con coordenadas (-x,-y, -z)

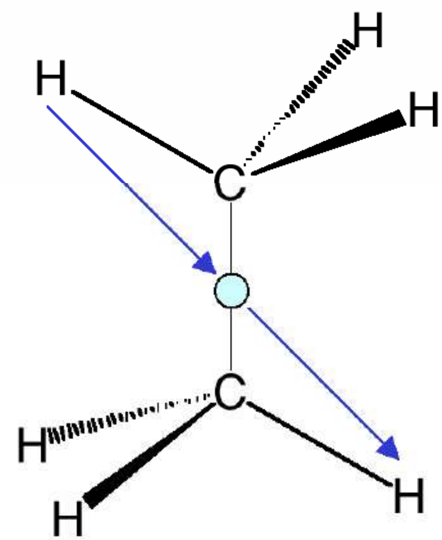
Equivale a hacer una rotación de 180º seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación

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

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

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





Rotación-Reflexión S_n^m

- La rotación-reflexión es una operación compuesta denomina rotación impropia.

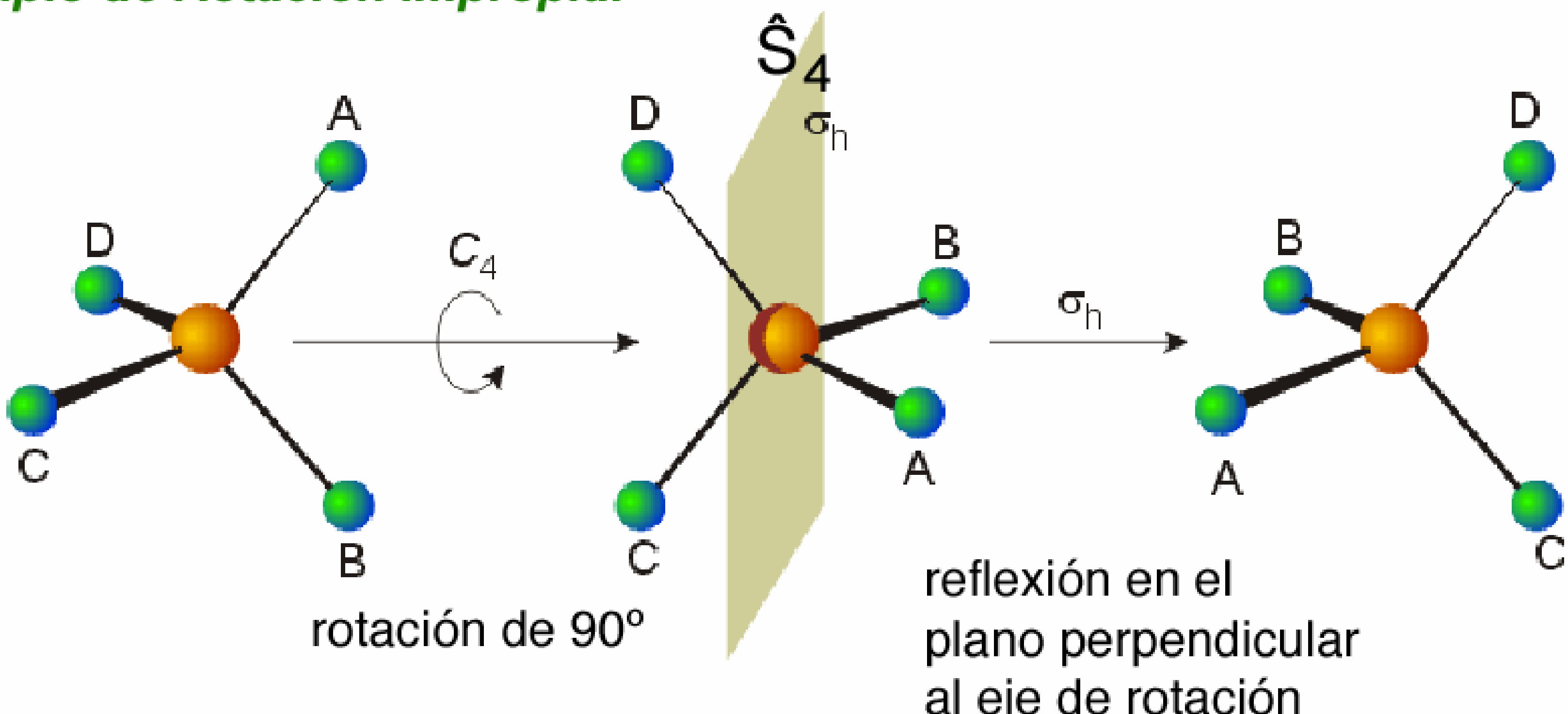
- S_n^m Consiste en una rotación de m·360º/n alrededor de un eje C_n seguida de m reflexiones a través del plano perpendicular a dicho eje de rotación.

- El orden con que se llevan a cabo estas dos operaciones es indiferente dado que las operaciones de rotación y de reflexión conmutan.

$$\mathbf{S_n^m = C_n \cdot \sigma = \sigma \cdot C_n}$$

Rotación-Reflexión

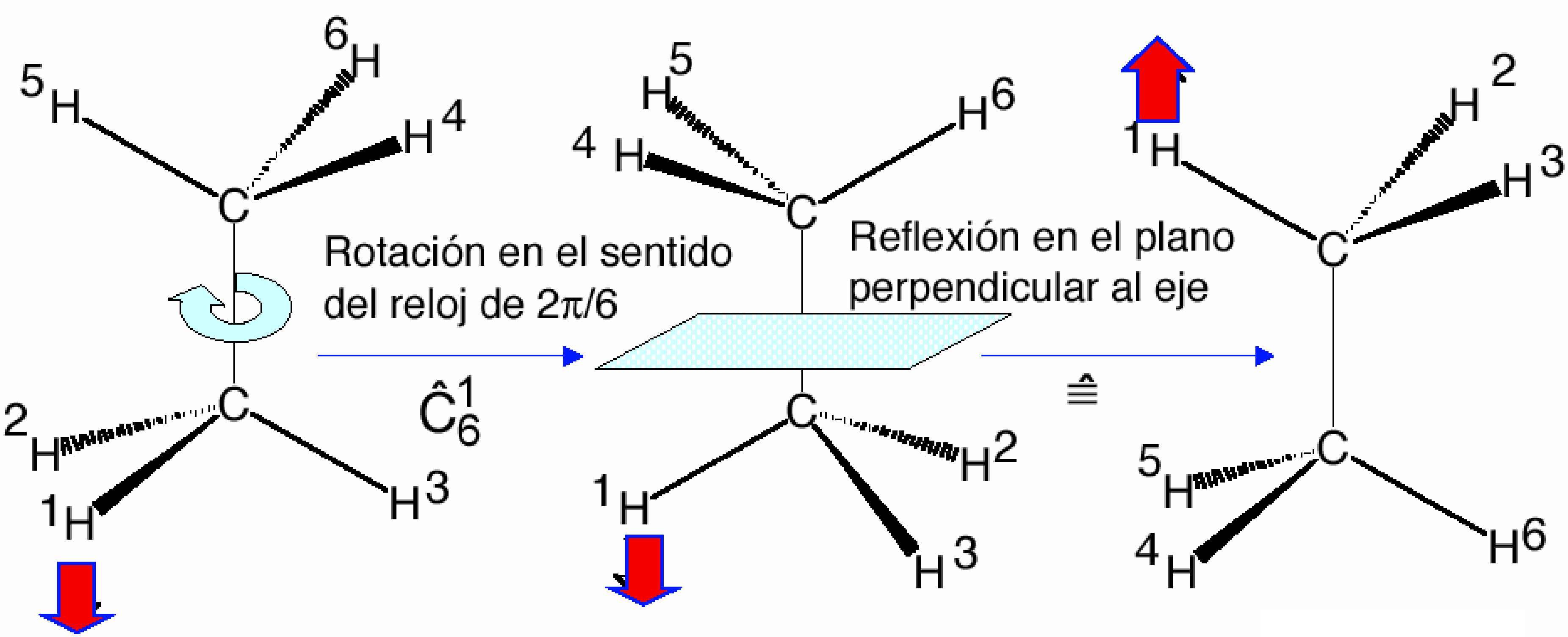
Ejemplo de Rotación impropia:



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

Ejes de rotación-reflexión

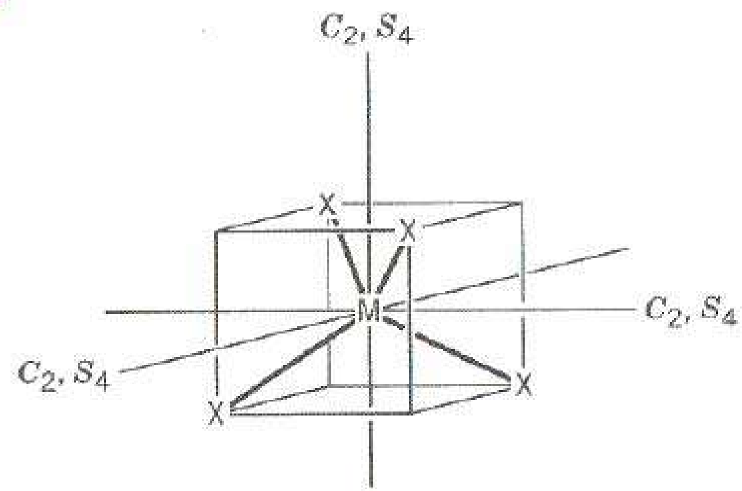
$\hat{S}_6^1$

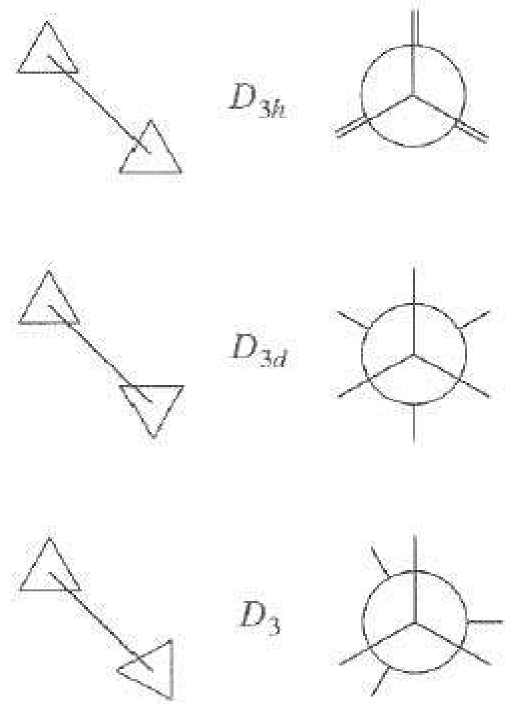


etano en configuración alternada

Coexistencia de S_n con C_n y σ

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





Operaciones generadas por un eje S_n

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

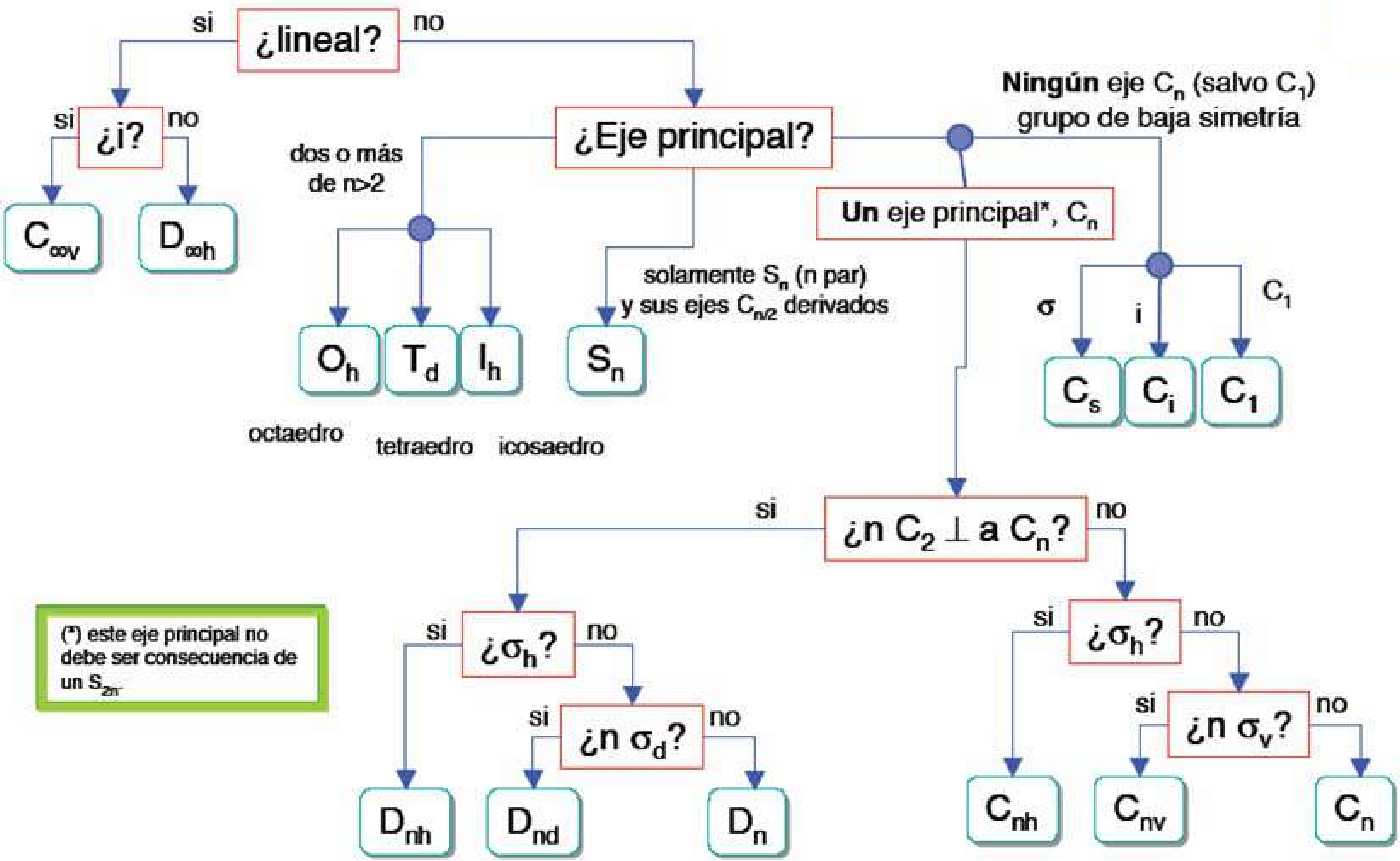
Notas de revisión

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

Notas de revisión

- Los elementos E, σ e i generan una única operación pero C_n y S_n pueden generan varias operaciones. Algunas de las operaciones generadas tienen el mismo efecto que las generadas por otro elemento de simetría contabilizándose sólo las mas sencillas:
  - $C_4^2 = C_2$; sólo se contabiliza C_2
- Dos operaciones de simetría llevadas a cabo sucesivamente tienen como consecuencia otra operación de simetría diferente
- Cuando se escriben las operaciones sucesivas $\sigma \cdot \sigma' \cdot C_4$ se aplica primero C_4, después σ' y finalmente σ. Orden de derecha a izquierda.

Asignación del grupo puntual de simetría



Símbolos de los grupos puntuales

D_{3h}

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

Grupos puntuales

Grupo	Elementos característicos	Grupos puntuales
C_n	Sólo un eje de orden n	C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8
S_n	Sólo un eje impropio de orden n. n es siempre par.	S_2(=C_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		$C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$

II
Propiedades de las operaciones de simetría

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

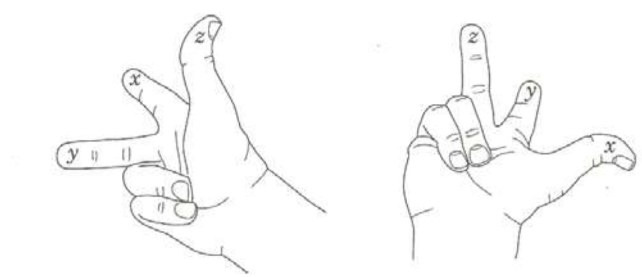
Sistema de Coordenadas Cartesiano. Regla de la mano derecha

Convenciones útiles

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

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

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

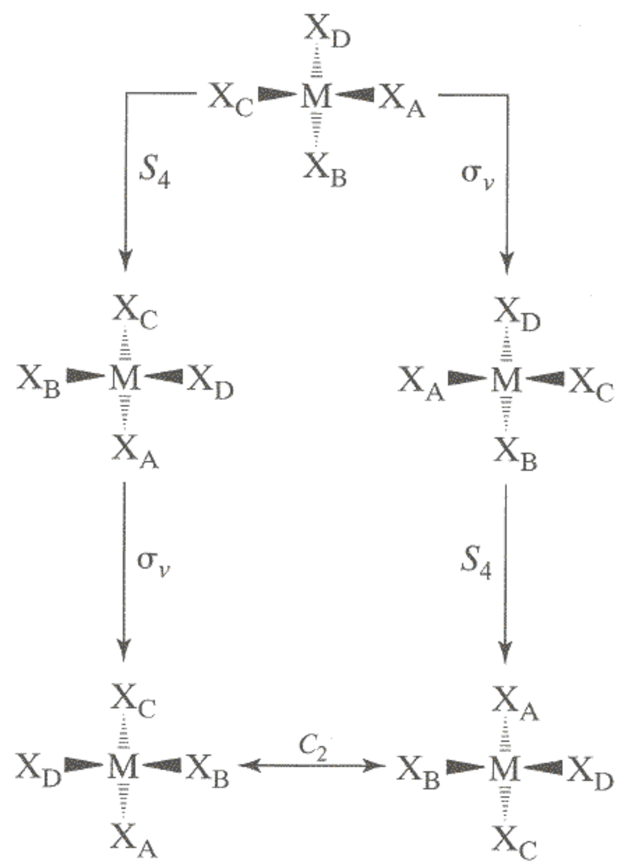


Combinación de dos operaciones de simetría

- La aplicación sucesiva de dos operaciones A y B da lugar a otra operación de simetría X. Esta combinación recibe el nombre de multiplicación.

- En general la multiplicación de operaciones de simetría no es conmutativa. Por tanto el orden de aplicación es importante.

- Cuando escribimos dos operaciones B·A significa: “aplica A y después B”



Operaciones de simetría y cálculo matricial

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

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \leftarrow \mathbf{E}$$

$$\mathbf{C_n} \rightarrow \begin{bmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\mathrm{sen}\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \mathrm{sen}\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{I} \rightarrow \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

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

Tabla de multiplicación

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

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		E	
σ_v'	σ_v'			E

$\Rightarrow$

	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

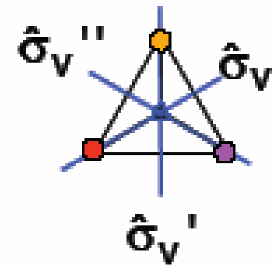
Propiedades de un grupo matemático

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

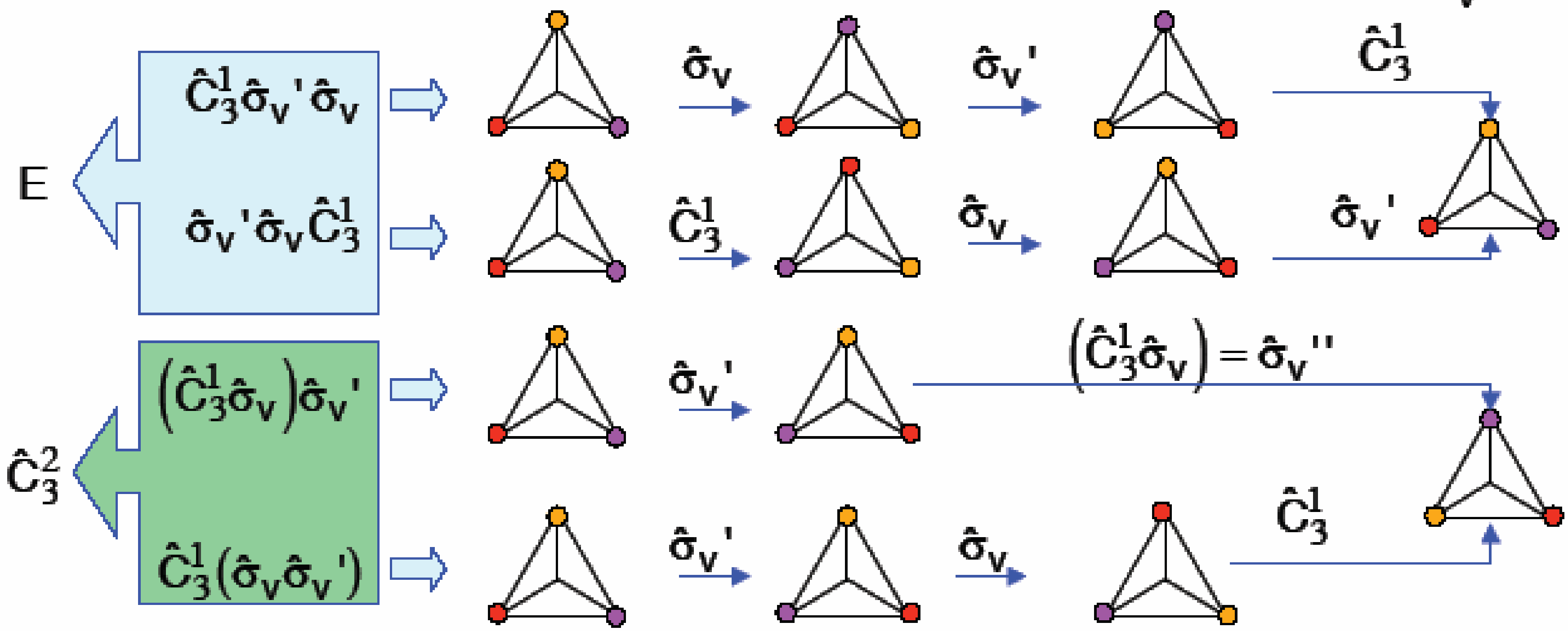
Propiedad asociativa

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

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



Pregunta: Para el caso del PH_3 antes mencionado, ¿cuál es el resultado de las siguientes operaciones?:



Grupos de simetría

Algunas definiciones que afectan a los grupos de simetría:

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

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

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

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

Ejemplo de grupo abeliano el grupo de rotaciones C_n^m

Grupos puntuales:

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

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

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

Cada grupo puntual de simetría tiene una designación particular y viene descrito mediante un símbolo que consta de: una letra mayúscula: C, D, T, I, O, S

un subíndice: número entero, letra minúscula (h,v,d) o combinación alfanumérica.

Representaciones del grupo y tablas de caracteres

Representaciones del grupo

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

Representaciones irreducibles

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

Representaciones irreducibles

	E	C_2	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

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

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

Representaciones irreducibles

	E	C_2	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

- Probemos con otra sustitución menos trivial:
  - $E \Rightarrow 1$; $C_2 \Rightarrow 1$, $\sigma_v \Rightarrow -1$; $\sigma_v' \Rightarrow -1$
- Esta también es una representación genuina del grupo C_{2v}

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

- Otras representaciones que cumplen la tabla de multiplicación del grupo son:
  - $E \Rightarrow 1$; $C_2 \Rightarrow -1$, $\sigma_v \Rightarrow 1$; $\sigma_v' \Rightarrow -1$
  - $E \Rightarrow 1$; $C_2 \Rightarrow -1$, $\sigma_v \Rightarrow -1$; $\sigma_v' \Rightarrow 1$
- Estos cuatro conjuntos son los únicos que se adecuan a la tabla de multiplicación del grupo.

	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	–1	–1
B_1	1	–1	1	–1
B_2	1	–1	–1	1

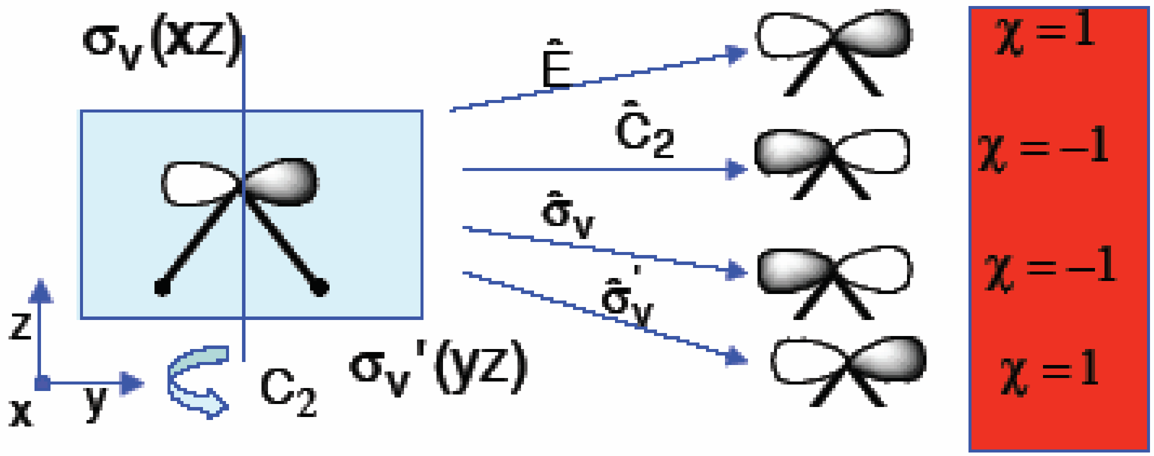
Tabla de caracteres del grupo C_{2v}

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

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	x
A_2	1	1	–1	–1	R_z
B_1	1	–1	1	–1	x,R_y
B_2	1	–1	–1	1	y,R_x

Representaciones del grupo

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



Esta representación recibe el símbolo B_2.

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

Tabla de caracteres

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

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

Símbolos de Mulliken

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

Propiedades de las representaciones irreducibles

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

Propiedades de las representaciones irreducibles

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

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

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

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

Propiedades de la tabla de caracteres C_{3v}

	Propiedad	C_{3v}
1	Orden	6 (6 operaciones de simetría)
2	Clases	3 clases: E, $2C_3$, $3\sigma_v$
3	Número de representaciones irreducibles	3 (A_1, A_2, E)
4	Suma de los cuadrados (caracteres bajo E) $h = \sum d_i^2 = \sum_i [\chi_i(E)]^2$	$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$
5	Suma de los cuadrados $h = \sum_R [\chi_i(R)]^2 = \sum_{R_c} [\chi_i(R_c)]^2 \cdot n_c$	E, $2C_3$, $3\sigma_v$ A_1: $1^2 + 2(1^2) + 3(1^2) = 6$ A_2: $1^2 + 2(1^2) + 3(-1^2) = 6$ E: $2^2 + 2(-1^2) + 3(0^2) = 6$
6	Representaciones ortogonales $\sum_{R_c,\ i\neq j} \chi_i(R_c)\chi_j(R_c) \cdot n_c = 0$	La suma de los productos de dos representaciones cualquiera es igual a 0: $A_2 x E$: $(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0$
7	Representación totalmente simétrica	A_1 con todos los caracteres igual a 1

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

Representaciones reducibles

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

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