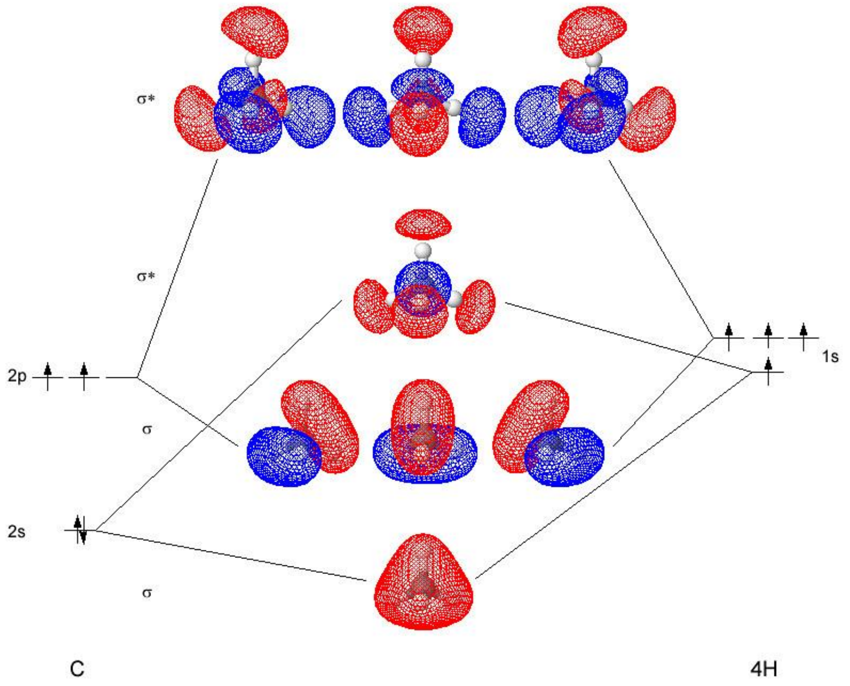
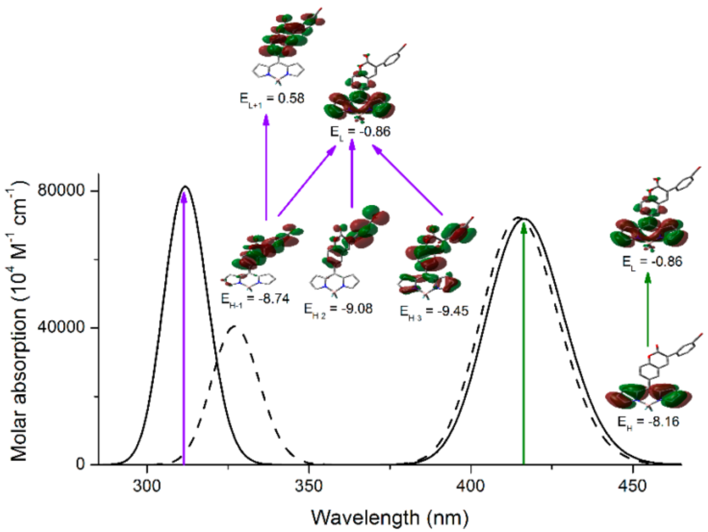
SIMETRÍA MOLECULAR

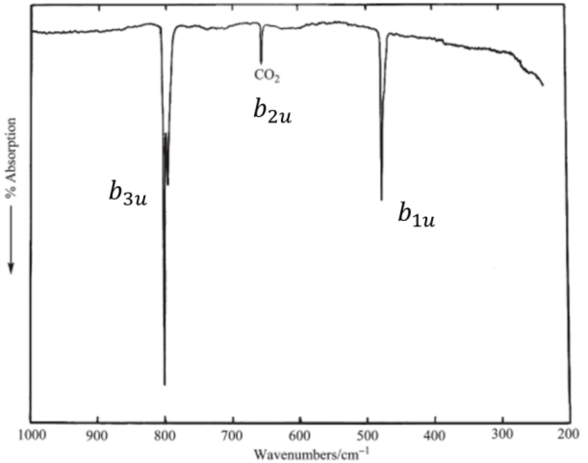
ANDRÉS DARÍO BETANCOURTH URIBE
Docente en formación subprograma 121. Quimica Covalente
2020-II

NOCIÓN GENERAL

La solución de la ecuación de Schrödinger para cualquier sistema debe ser base de alguna representación irreducible del grupo puntual que pertenece la molécula







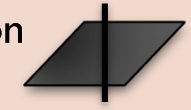
$$\Gamma_{Vib} = 2A_g + B_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

CONCEPTOS

Matemáticas

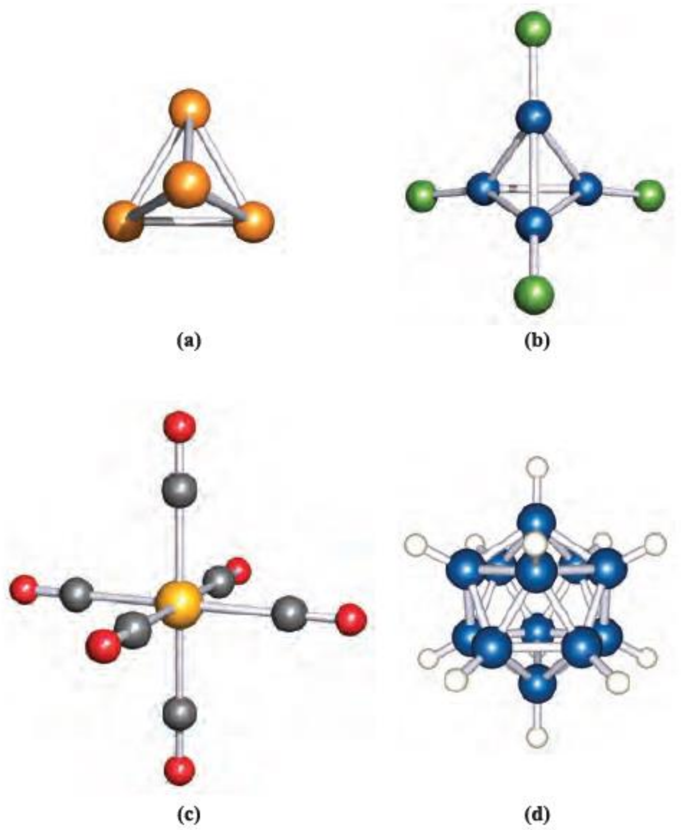
Elemento	Operación
$+$	Suma: 2+3=5
$-$	Resta: 3-1=2
$\times$	Multiplicación: 2x2=4
$\div$ ó $/$	División: 15/3=5

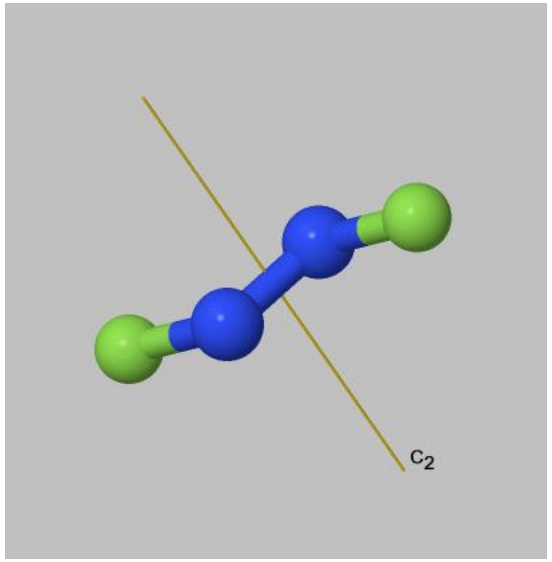
Simetría

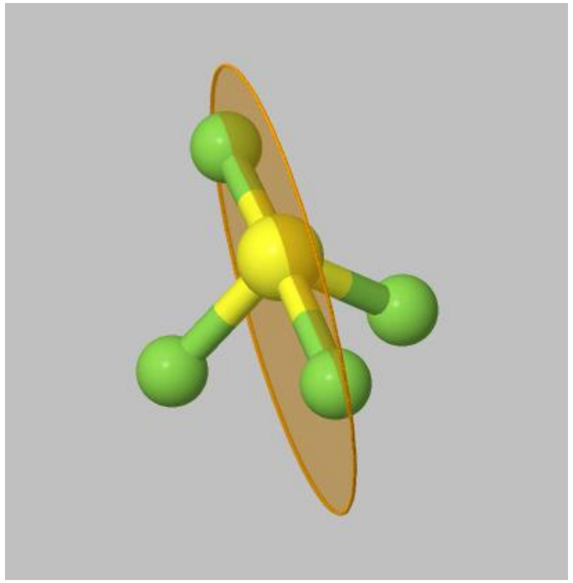
Elemento	Operación
Nada	Identidad: E
Eje	Rotación: C_n $\mathrm{n} = \frac{360}{Giro}$
Plano 	Reflexión: $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
Punto	Inversión: $\boldsymbol{i}$
Combinación 	Rotación Impropia: S_n $\mathrm{n} = \frac{360}{Giro}$

IDENTIDAD E

Requerimiento matemático



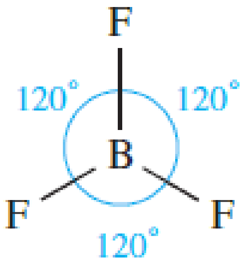




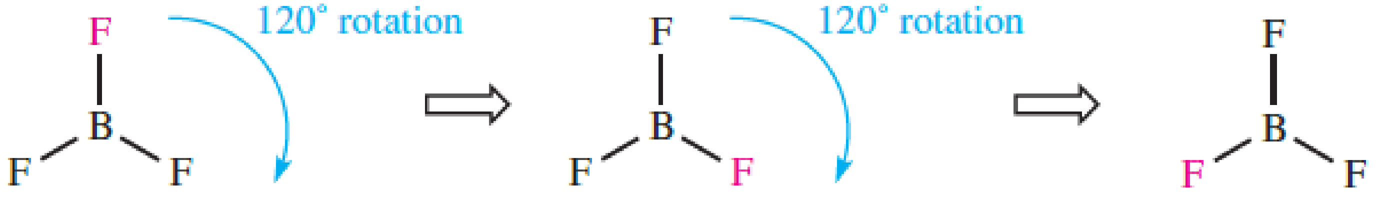
Housecroft C., Sharpe A. *Inorganic Chemistry, 2nd edition*. Ed Pearson, 2005.

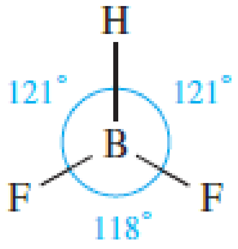
ROTACIÓN C_n

Giro de la molécula que la deja indistinguible. Para hallar n = 360°/ giro, tal giro se asocia normalmente a los ángulos de la geometría de la molécula.

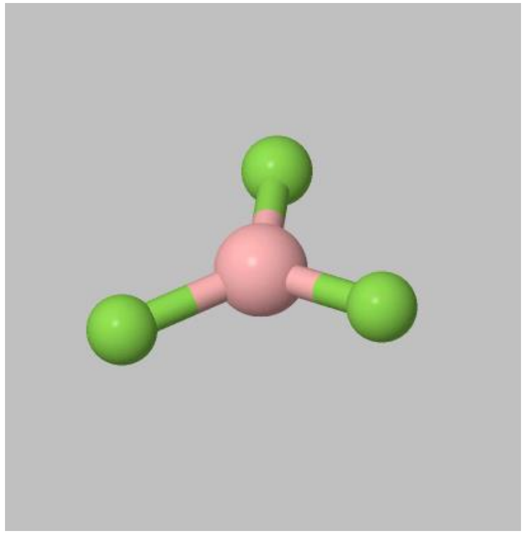


C_3



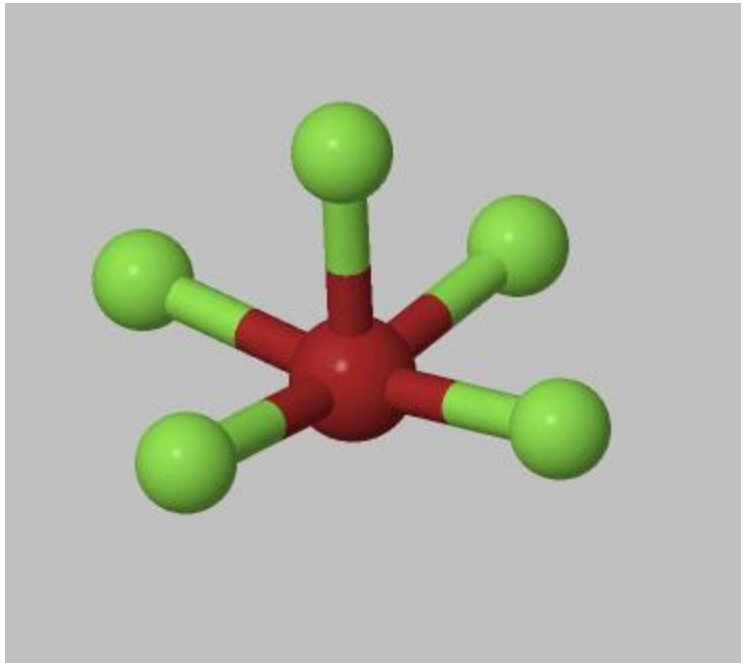


C_3



C_n^m

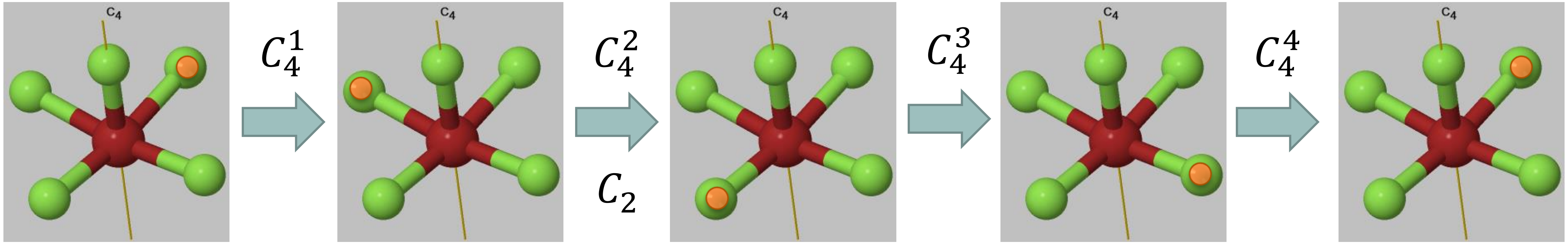
C_n^m



Prima el n de mayor orden, y después el de menor m

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	z^3
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2	$z(x^2-y^2)$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy	xyz
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

$C_4^4 = E$



REFLEXIÓN σ

σ_h

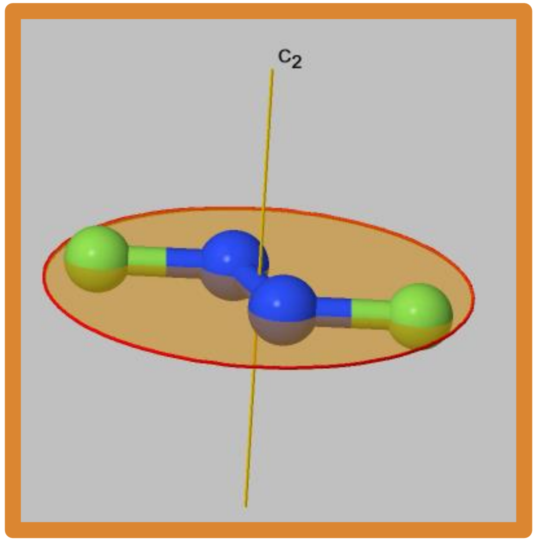
- Perpendicular al Cn de mayor orden

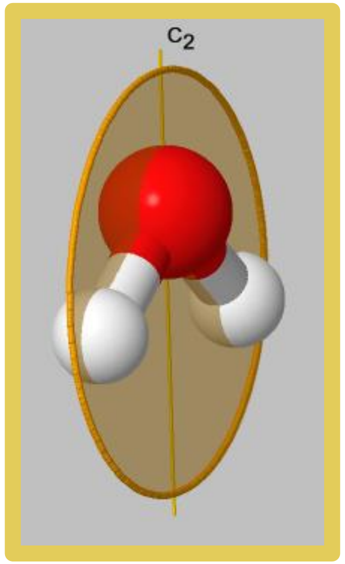
σ_v

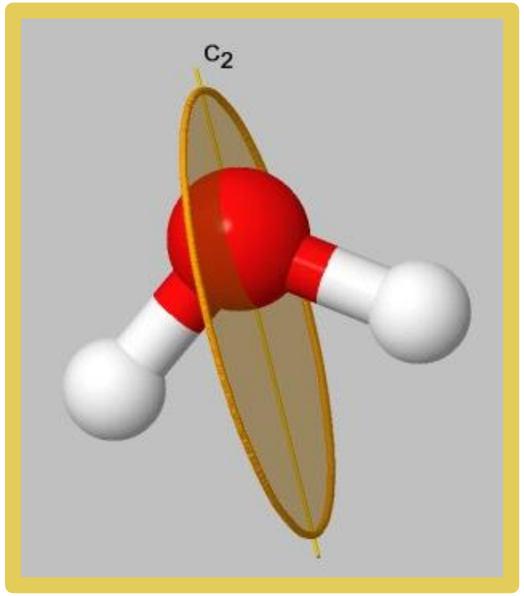
- Paralelo al eje de mayor orden

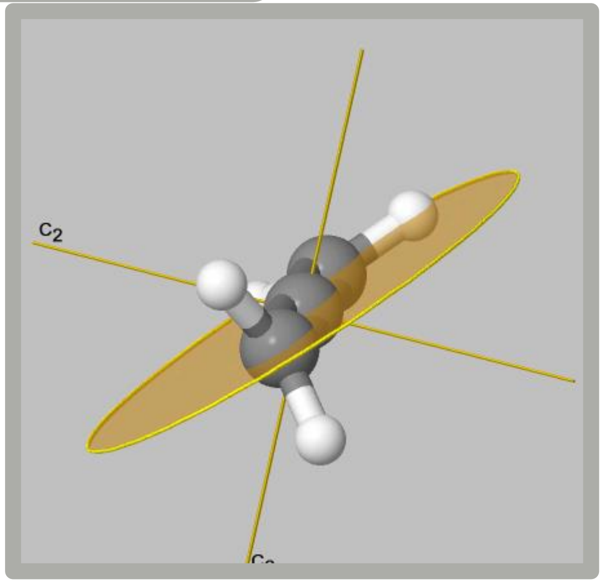
σ_d

- Es un σ_v pero bisecta $2C_2$

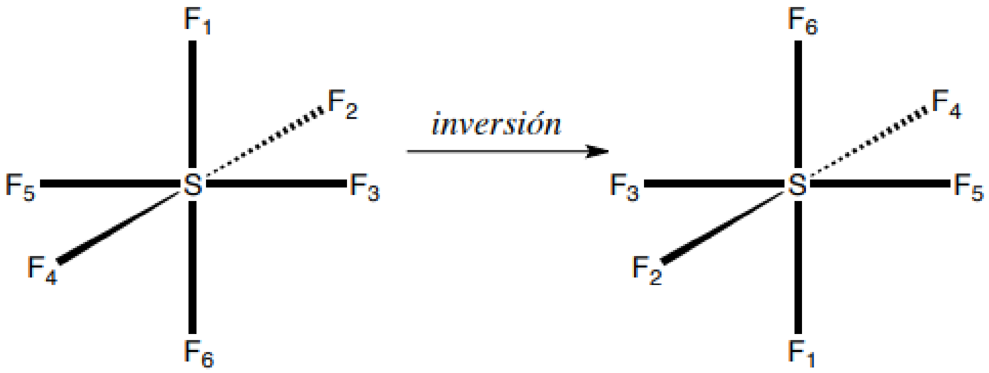




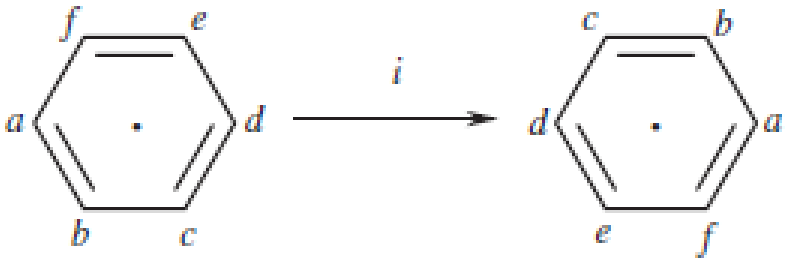


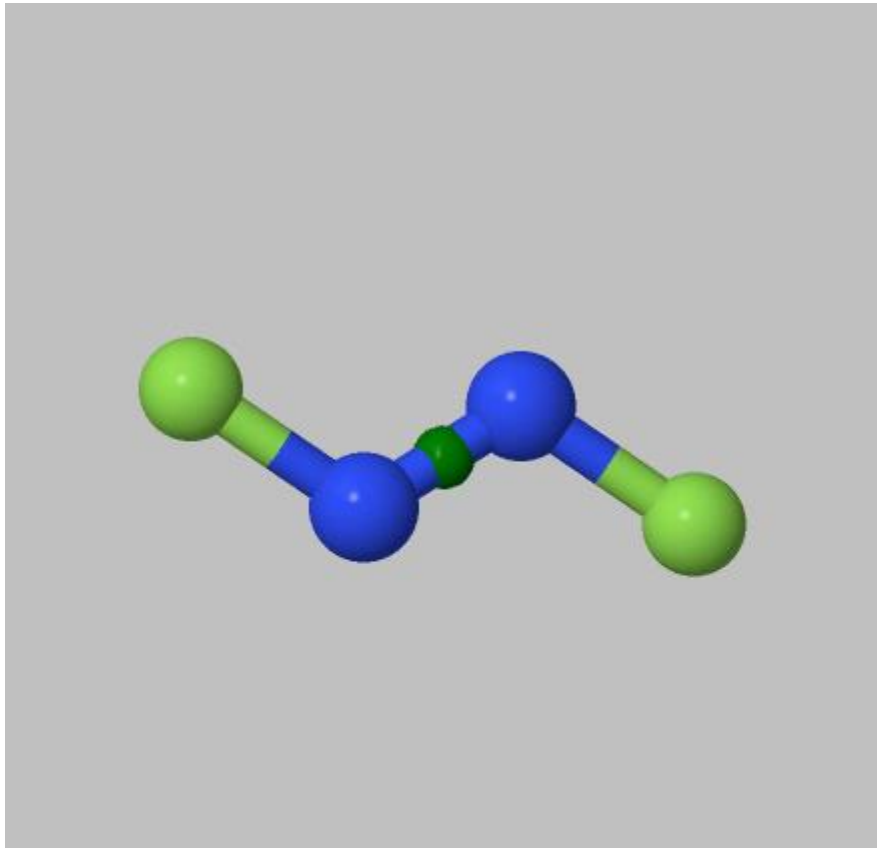


INVERSIÓN i



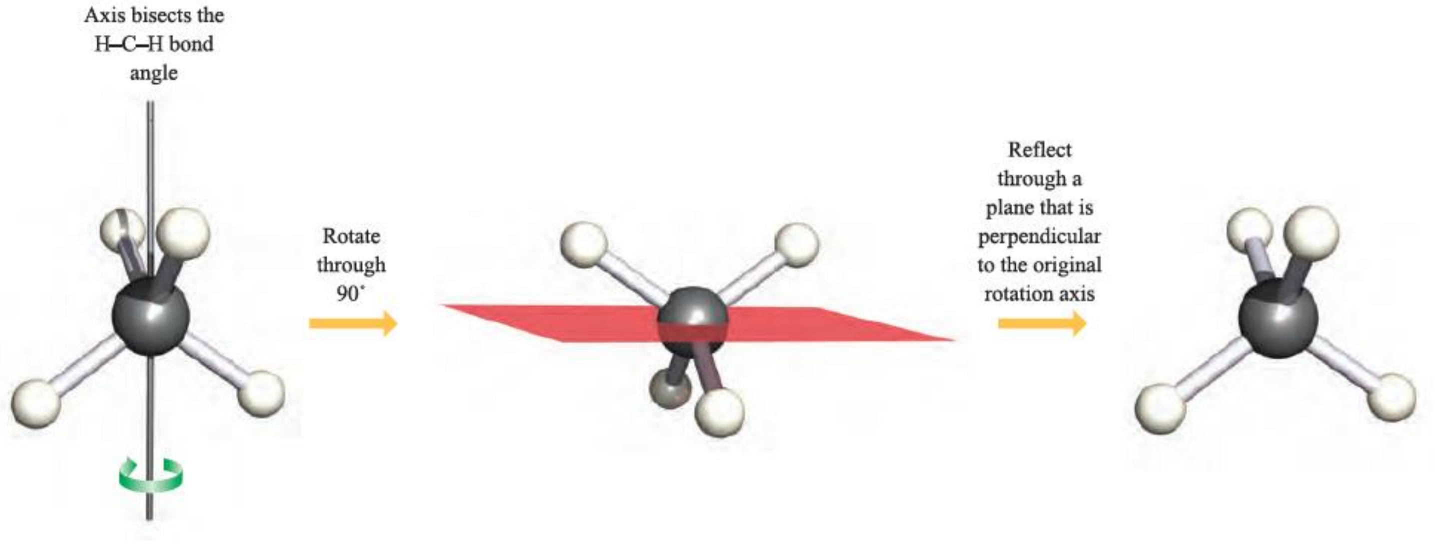
$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

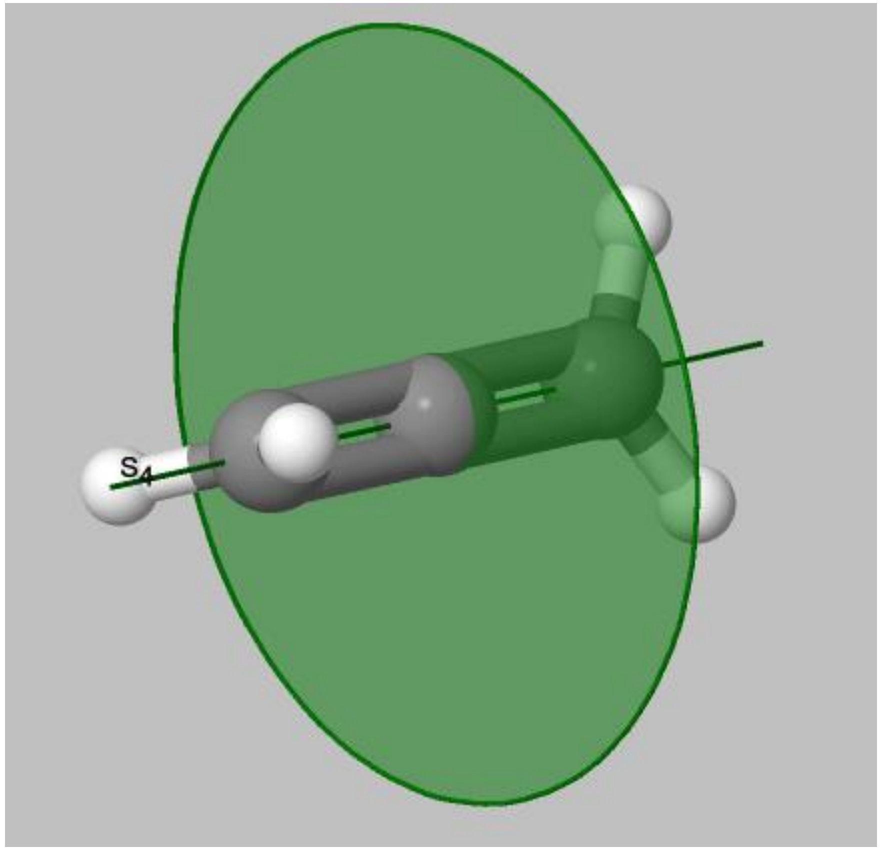




ROTACIÓN IMPROPIA S_n^m

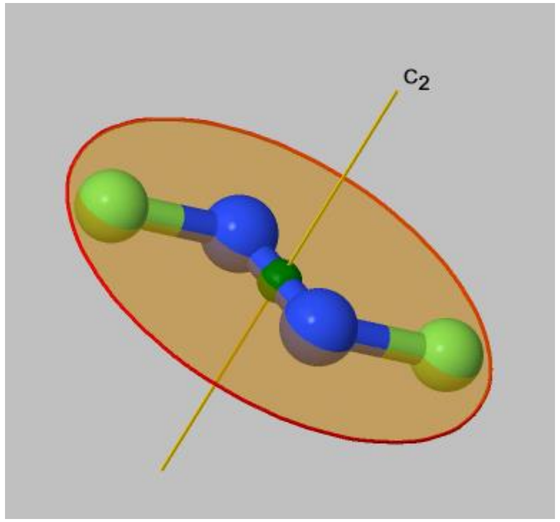
Operación Conmutativa





$$n = \frac{360}{giro} \qquad m = número\ de\ veces$$

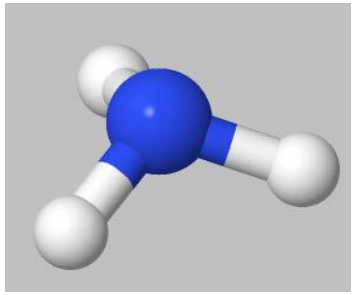
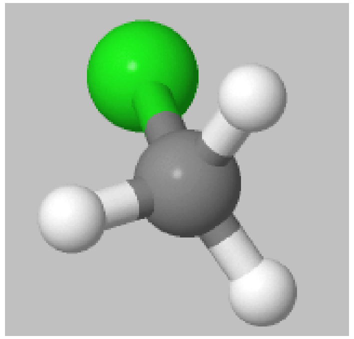
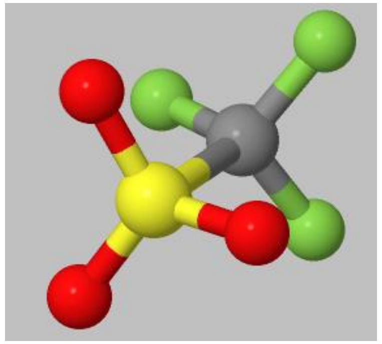
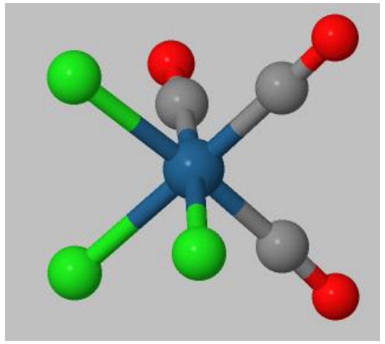
GRUPO PUNTUAL



Al aplicar las operaciones de simetría a una molécula siempre habrá un punto invariable.

Moléculas diferentes pueden poseer un set de operaciones específicas iguales.

Las operaciones asociadas deberán cumplir con las 4 normas de la teoría de grupos.

1. $(ABC)\ \ A * B = C$
2. $\mathrm{AE} = \mathrm{EA} = \mathrm{A}$
3. $(AB)C = A(BC)$
4. $AA^{-1} = A^{-1}A = E$

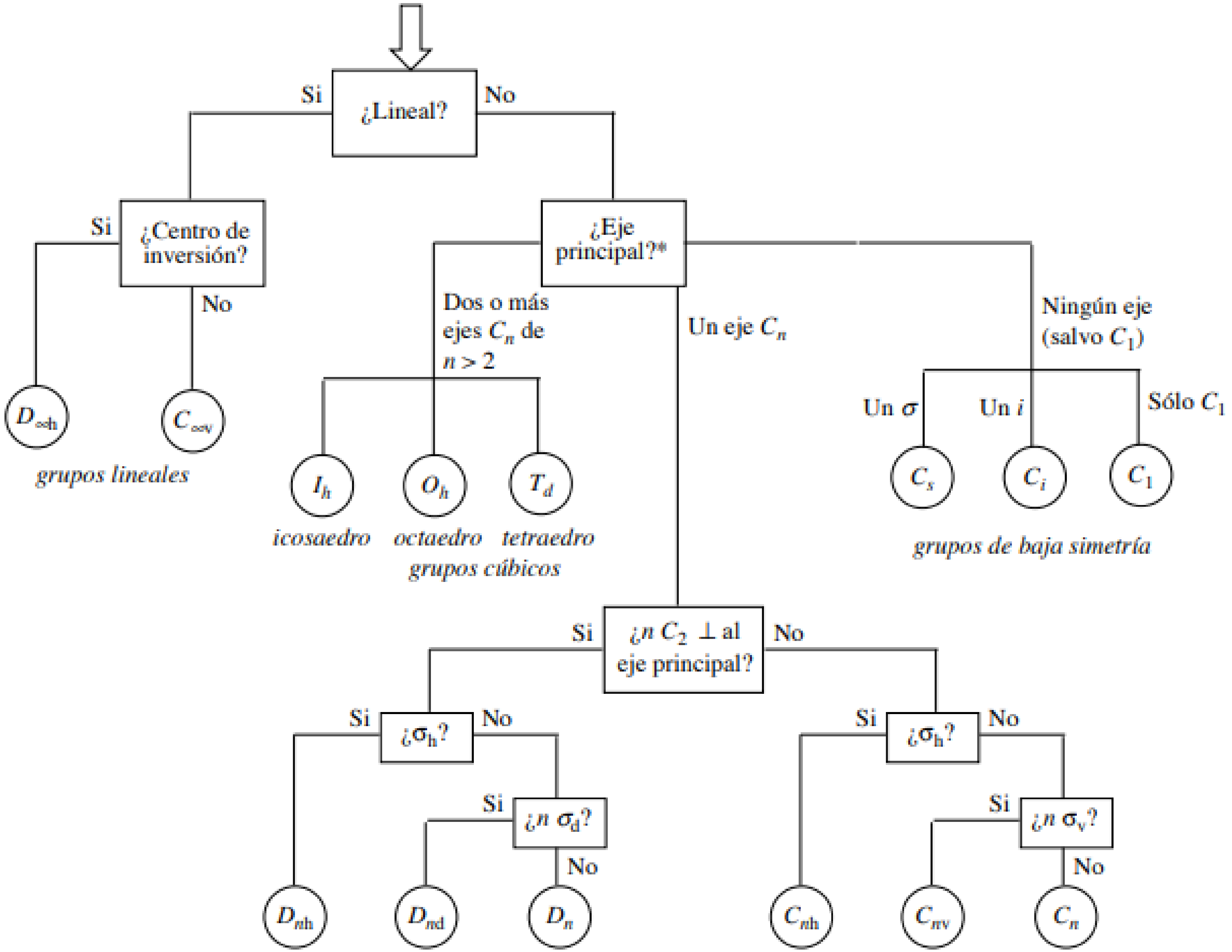
GRUPOS PUNTUALES

Nonaxial groups	C_1	C_s	C_i	-	-	-	-
C_n groups	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
D_n groups	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8
C_{nv} groups	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	C_{7v}	C_{8v}
C_{nh} groups	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	-	-
D_{nh} groups	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}	D_{8h}
D_{nd} groups	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{5d}	D_{6d}	D_{7d}	D_{8d}
S_n groups	S_2	S_4	S_6	S_8	S_{10}	S_{12}	-
Cubic groups	T	T_h	T_d	O	O_h	I	I_h
Linear groups	$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$	-	-	-	-	-

Simbología Schöenflies

$$L_{n\sigma}$$

- **L** — C solo tiene eje de rotación excepto C_1 C_s C_i
- **L** — D además del eje de rotación principal, nC_2 perpendicular a él
- **L** — S sólo hay rotaciones impropias
- **L** — T, O, I alta simetría
- **n** — Orden del grupo dado por el eje de rotación con n mayor.
- **σ** — El tipo de plano que posee (prima h)



¿Lineal?
Si
No
¿Centro de inversión?
Si
No
$D_{\infty h}$
$C_{\infty v}$
grupos lineales
¿Eje principal?*
Dos o más ejes C_n de $n > 2$
I_h
O_h
T_d
icosaedro
octaedro
tetraedro
grupos cúbicos
Un eje C_n
Ningún eje (salvo C_1)
Un σ
Un i
Sólo C_1
C_s
C_i
C_1
grupos de baja simetría
¿n C_2 $\perp$ al eje principal?
Si
No
¿σ_h?
Si
No
¿n σ_d?
Si
No
D_{nh}
D_{nd}
D_n
¿σ_h?
Si
No
¿n σ_v?
Si
No
C_{nh}
C_{nv}
C_n

REPRESENTACIONES DE LOS GRUPOS

Diagramas que representan las operaciones de simetría

Cumplen la ley de los grupos

Vectores de Movimiento y orbitales atómicos

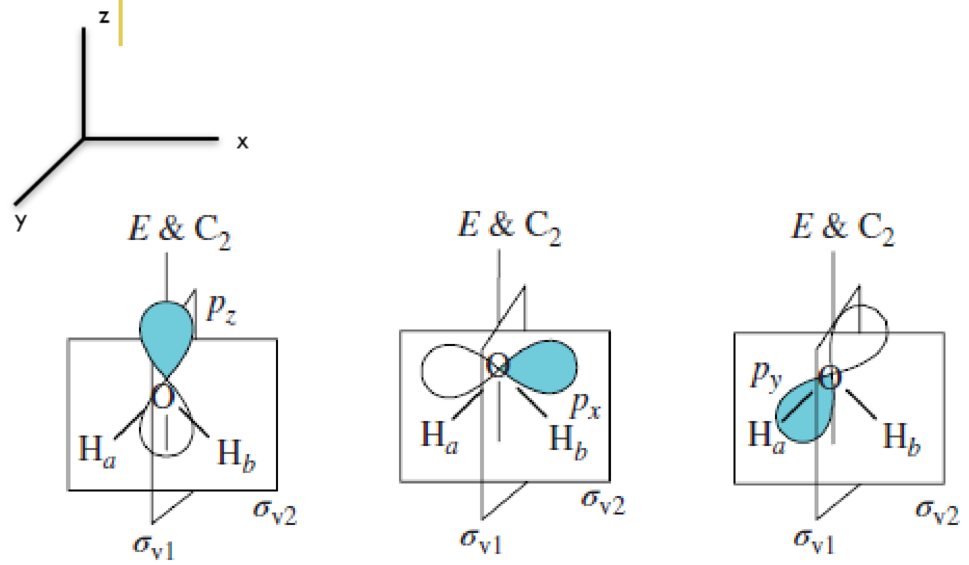
Tabla de caracteres

I	II		
III	+ (Simétrico) – (asimétrico) IV 1: unidimensional 2: bidimensional 3: tridimensional	V	VI

A: simétrica a C_n B: antisimétrico a C_n
1: simétrica a un C_2 perpendicular a C_n o σ_v
2: asimétrica a un C_2 perpendicular a C_n o σ_v
(´): simétrica a σ_h (´´): antisimétrico a σ_v
g: simétrica a *i* *μ*: antisimétrica a *i*.

I	Aquí se muestra el símbolo del grupo puntual considerado.
II	Aquí se listan las operaciones de simetría agrupadas por clases.
III	Esta columna muestra la etiqueta de los comportamientos de simetría del grupo.
IV	Los *caracteres* χ de cada representación frente a las operaciones de simetría del grupo.
V–VI	Estas columnas muestran funciones que tienen el comportamiento de simetría especificado.

TABLA DE CARACTERES GRUPO c_{2v}



c_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	*Lineales*	*Cuadráticas*
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	Rz	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yz

$E\ (0,0,1) = (0,0,1)$ $E\ (1,0,0) = (1,0,0)$ $E\ (0,1,0) = (0,1,0)$

$C_2\ (0,0,1) = (0,0,1)$ $C_2\ (1,0,0) = (-1,0,0)$ $C_2\ (0,1,0) = (0,-1,0)$

$\sigma_{xz}\ (0,0,1) = (0,0,1)$ $\sigma_{xz}(1,0,0) = (1,0,0)$ $\sigma_{xz}(0,1,0) = (0,-1,0)$

$\sigma_{yz}\ (0,0,1) = (0,0,1)$ $\sigma_{yz}(1,0,0) = (-1,0,0)$ $\sigma_{yz}(0,1,0) = (0,1,0)$

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_{xz} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_{yz} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Molecular Orbitals for Water