

# Taller de simetría

## Fundamentos de espectroscopía

En este documento se puede encontrar el “Taller de simetría” que formó parte (hasta el año 2017) del Manual de Prácticas de la materia Fundamentos de Espectroscopia que se imparte en la Facultad de Química, UNAM. El temario actual no contempla el tema de Simetría Molecular. Sin embargo, en espera de que este escrito sea de alguna utilidad, se continúa poniendo a disposición.

Enero 2019

## Taller de simetría molecular

Autor: Elizabeth Hernández Marín

### I. Grupos puntuales, elementos y operaciones de simetría

#### Introducción

La simetría molecular es útil en la clasificación de moléculas, para simplificar cálculos de mecánica molecular, determinar la presencia de ciertas propiedades moleculares tales como polaridad y quiralidad, *etc.* La importancia de la simetría se hará evidente en cursos más avanzados que contemplan tópicos tales como cristalografía de rayos X, la derivación de las reglas de selección para diversas espectroscopías, entre otros.

Este taller no pretende ser una revisión detallada de los principios que rigen el estudio de la simetría molecular, sino una introducción a algunos de los conceptos relevantes.

Luego de una exposición de los conceptos que se desea introducir, se incluyen ejercicios a resolver durante la clase.

En esta sesión serán introducidos los conceptos básicos de simetría molecular.

#### I.I Definición de grupo

Sea  $G$  un conjunto no vacío y " $\bullet$ " empleado para expresar una operación binaria en  $G$ . Entonces

$G$  es un grupo bajo " $\bullet$ " si y sólo si se cumple lo siguiente:

i) Hay cerradura.

Para todo elemento  $g_i$  y  $g_j$  que pertenecen al conjunto, el producto de la operación  $g_i \bullet g_j$  también es un elemento del conjunto.

ii) Hay asociatividad.

Para todo elemento  $g_i$ ,  $g_j$ , y  $g_k$  que pertenecen al conjunto se cumple que:

$$g_i \bullet (g_j \bullet g_k) = (g_i \bullet g_j) \bullet g_k$$

iii) Existe el elemento identidad o idéntico expresado con el símbolo " $e$ " tal que:

$$g_i \bullet e = e \bullet g_i = g_i$$

iv) Existe el inverso ( $g_i^{-1}$ ) de cada elemento  $g_i$  tal que:

$$(g_i^{-1}) \bullet g_i = e$$

donde  $g_i^{-1}$  también debe pertenecer al conjunto.

Ejemplo. Sea el conjunto  $C = \{1, -1\}$ . Su tabla de "multiplicar" es entonces:

•	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

Notar que se cumple la cerradura porque todos los elementos de la tabla pertenecen al conjunto C.

Adicionalmente, en este ejemplo, el elemento identidad es el número 1 porque:

$$1 \cdot 1 = 1$$

$$1 \cdot -1 = -1 \cdot 1 = -1$$

También, cada número es su propio inverso:

$$-1 \cdot -1 = 1$$

$$1 \cdot 1 = 1$$

### EJERCICIO 1

1. Sea A un conjunto tal que  $A = \{1, -1\}$ .

(a) Llene la siguiente tabla

•	1	-1
1		
-1		

(b) Indique si el conjunto A es o no un grupo. Justifique la respuesta. En caso de que sea un grupo, indique el elemento identidad y los inversos de cada elemento.

2. Sea C el conjunto de los colores primarios,  $C = \{\text{verde, rojo, azul}\}$ .

(a) Llene la siguiente tabla

•	verde	Rojo	azul
verde			
rojo			
azul			

(b) Indique si el conjunto C es o no un grupo. Justifique la respuesta. En caso de que sea un grupo, indique el elemento identidad y los inversos de cada elemento.

## I.II Elementos y operaciones de simetría

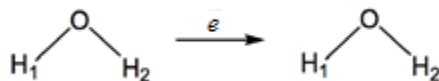
Un elemento de simetría es una entidad geométrica tal como un punto, un plano o una línea con respecto al cual se llevan a cabo las operaciones de simetría. Una operación de simetría implica 'transformar' un objeto en el espacio, de tal forma que la apariencia de dicho objeto es indistinguible de la estructura original. La correspondencia entre los elementos y operaciones de simetría se muestra en la siguiente tabla:

Elemento	Operación
-	identidad (e)
punto	inversión (i)
línea (eje)	rotación ( $C_n$ )
plano	reflexión o imagen ( $\sigma$ )

## I.III Operaciones de simetría

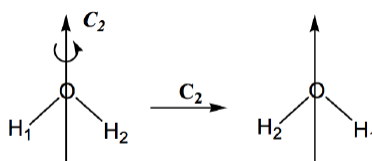
### (a) Identidad (e)

Consiste en la realización de ninguna acción.

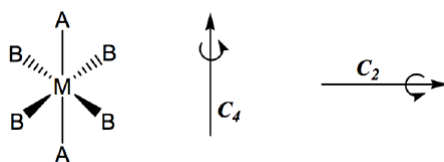


### (b) Rotación ( $C_n$ )

Esta operación se lleva a cabo alrededor de un eje de rotación. El objeto es rotado un ángulo de  $2\pi/n$  radianes (n es un entero). Por ejemplo, para una molécula de agua la rotación es  $2\pi/2 = \pi$  radianes o  $180^\circ$ .

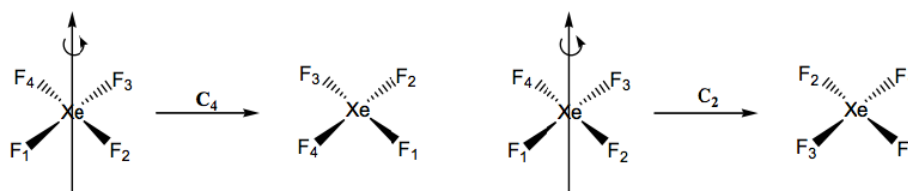


Algunas moléculas tienen más de un eje de rotación, por ejemplo en la molécula que se muestra a continuación existe un eje  $C_4$  y otro  $C_2$  perpendicular a  $C_4$ . La convención dicta que el eje principal con el valor mayor de n sea designado como el eje principal. En este ejemplo, el eje  $C_4$  es el eje principal.

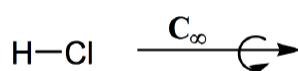


Existen casos en que una molécula contiene más de una rotación sobre un eje. Por ejemplo, la molécula cuadrada plana  $\text{XeF}_4$  tiene un eje  $C_4$  que atraviesa al átomo de Xe y que es perpendicular al plano de la molécula. Si se llevan

a cabo dos rotaciones consecutivas de  $90^\circ$ , es decir  $(C_4)^2 = C_4 \cdot C_4$ , el equivalente sería realizar una rotación de  $180^\circ$  alrededor del mismo eje. De este modo, el eje  $C_2$  coincide con el eje  $C_4$ .

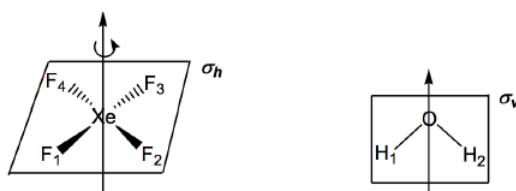


En las moléculas diatómicas se puede realizar una rotación para cualquier valor de ángulo a través del eje internuclear. Este eje se llama  $C_\infty$  y es el eje de rotación principal.

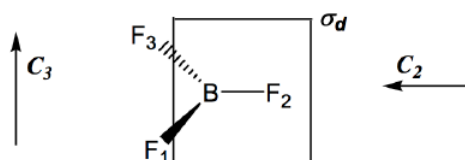


### (c) Reflexión a través de un plano ( $\sigma$ )

Una reflexión se lleva a cabo en un plano de simetría (algunas veces llamado plano espejo). Los planos de reflexión pueden contener ejes de rotación o ser perpendiculares a un eje de rotación. Cuando un plano es perpendicular al eje principal, dicho plano se designa con el símbolo  $\sigma_h$ . Cuando un plano contiene al eje de rotación principal, dicho plano se denota como  $\sigma_v$ . De este modo, un  $\sigma_v$  se considera paralelo al eje de rotación.

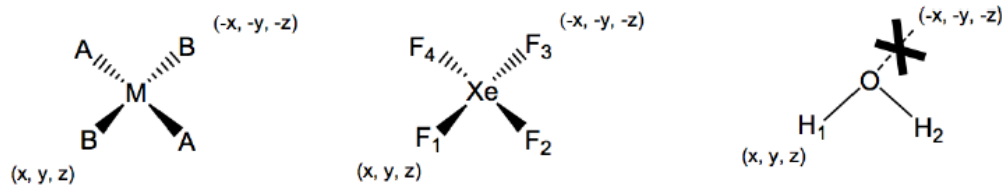


Un caso especial es el plano diedral, denotado con  $\sigma_d$ . Este plano es paralelo al eje principal y bisecta el ángulo entre dos ejes  $C_2$  que son perpendiculares al eje principal.



### (d) Inversión (i)

La inversión ocurre a través del centro de simetría,  $i$ . La operación de inversión transforma un punto  $(x,y,z)$  de la molécula en otro punto  $(-x,-y,-z)$ . Notar por ejemplo que el agua no posee un centro de inversión, mientras que el  $XeF_4$  sí lo tiene.



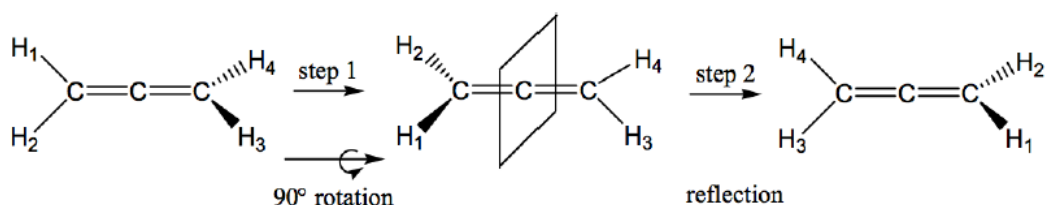
### (e) Rotaciones impropias ( $S_n$ )

Una rotación impropia consiste en la aplicación de dos operaciones sucesivas:

- 1) Una rotación de  $2\pi/n$  radianes alrededor de un eje (llamado eje  $S_n$ ) y
- 2) una reflexión en un plano que es perpendicular a  $S_n$ .

En el ejemplo anterior el eje de rotación no es necesariamente un eje  $C_n$  de la molécula. (Notar que un rotación de  $90^\circ$  por sí sola no da como resultado a la molécula original).

Entonces, la reflexión en un plano que pasa a través del carbono central, es necesaria para completar la operación de simetría.



## I.IV Grupos puntuales

Un conjunto de operaciones de simetría particulares para una molécula cumple con los 'requisitos' para formar un grupo. De acuerdo a las operaciones de simetría contenidas en el grupo, es posible obtener una gran variedad de grupos.

Las moléculas son clasificadas de acuerdo a los elementos de simetría que poseen (es decir, de acuerdo al grupo al que pertenecen). Existen dos sistemas de notación: el sistema Schoenflies (en el cual un grupo puntual es llamado, por ejemplo  $C_{4v}$  y el sistema Hermann-Mauguin que se usa más en cristalografía.

### EJERCICIO 2

Se le proporcionarán 5 moléculas, determine su grupo puntual siguiendo la nomenclatura de Schoenflies. Utilice el diagrama de flujo proporcionado en el Anexo 1.

### Bibliografía sugerida

1. P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 9a ed. 2010, Freeman and Company. Revisar el capítulo titulado "Molecular Symmetry" (en esta o en ediciones anteriores).
2. F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 1990, Wiley.

Recursos adicionales:

En este sitio se puede practicar la determinación de los grupos puntuales de algunas moléculas:

<http://symmetry.otterbein.edu/challenge/index.html>

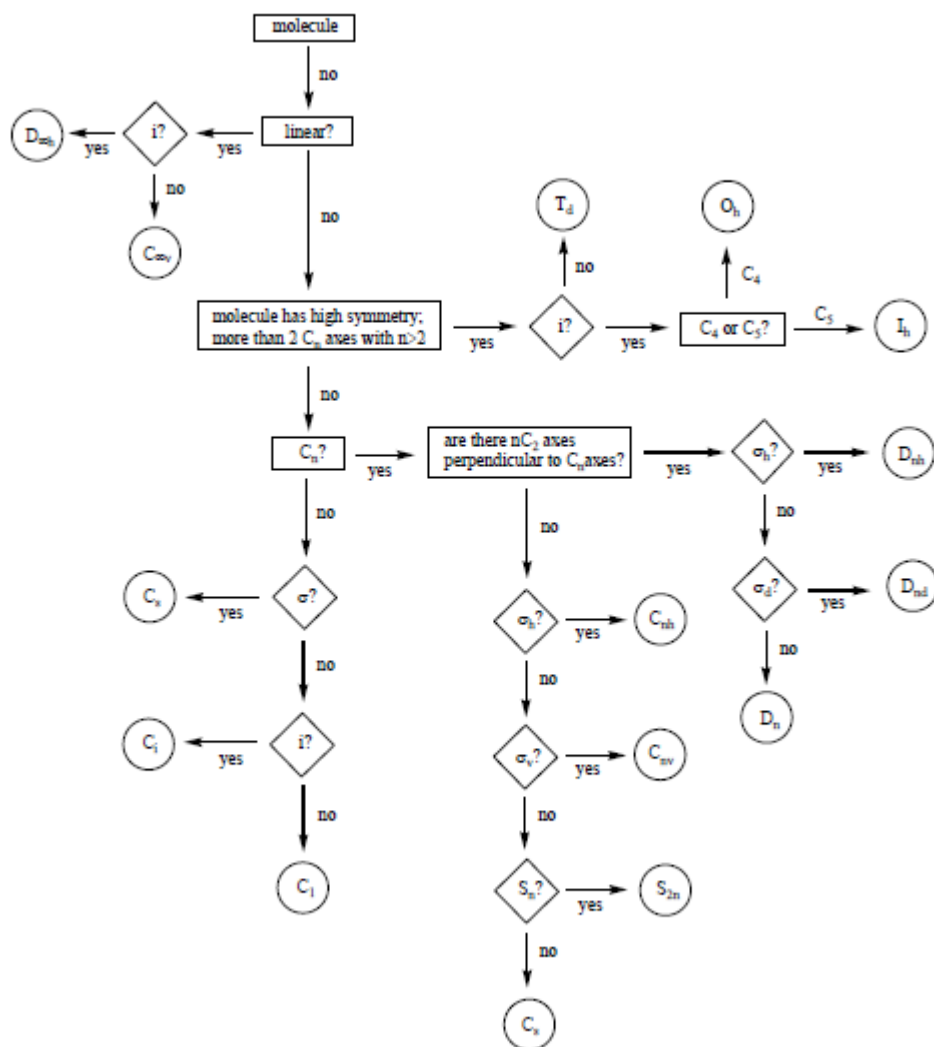


Figura 1. Diagrama de flujo para determinar el grupo puntual de acuerdo a la nomenclatura de Schoenflies.

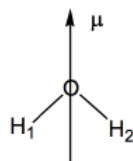
## II. Algunas implicaciones de la simetría

### Polaridad

Una molécula polar tiene un dipolo eléctrico permanente,  $\mu$ , el cual tiene una orientación específica en la molécula.

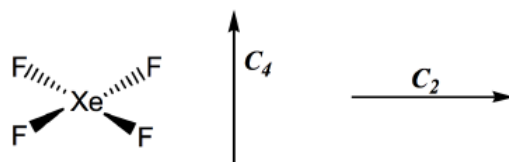
Si una molécula tiene un eje de rotación, entonces el momento dipolar debe encontrarse a lo largo de dicho eje. Esto es porque el momento dipolar no puede cambiar bajo una rotación.

Por ejemplo, el momento dipolar de una molécula de agua se encuentra a lo largo de su eje  $C_2$ :



Si una molécula posee al menos un eje secundario o un plano perpendicular al eje de rotación principal, entonces no puede tener momento dipolar. Lo contrario implicaría que  $\mu$  debería encontrarse a lo largo de todos los ejes de rotación y sobre todos los planos de reflexión. Esto no puede ocurrir y por lo tanto  $\mu = 0$ .

Por ejemplo, XeF<sub>4</sub> tiene un eje principal  $C_4$  y un plano secundario  $C_2$ , perpendicular al principal. Los momentos dipolares individuales a lo largo de cada enlace Xe-F se cancelan unos a otros y el resultado neto es  $\mu = 0$ .



Siguiendo el mismo razonamiento, si una molécula tiene un centro de inversión entonces no puede tener momento dipolar. Entonces, moléculas cuyo grupo puntual es  $O_h$  e  $I_h$  no tendrán momento dipolar. Adicionalmente, moléculas bajo el grupo puntual  $T_d$  tampoco tienen momento dipolar.

### Quiralidad

Si una molécula es quiral, es ópticamente activa. Una molécula es quiral cuando las imágenes especulares de la molécula no pueden ser superpuestas. Una molécula con rotaciones impropias no es quiral. Notar que la rotación impropia  $S_2$  (rotación  $C_2$ , seguida de una reflexión a través del respectivo plano  $\sigma_h$  es la operación de inversión. Por lo tanto, si una molécula tiene un centro de inversión, y/o planos de reflexión no puede ser quiral. Moléculas que pertenecen a los grupos puntuales  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$ ,  $T_d$ , y  $O_h$  no son quirales.

### EJERCICIO 1

1. Indique si las moléculas que le son asignadas son polares y/o quirales. Justifique usando argumentos de simetría.

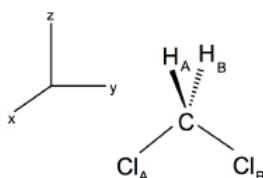
### Tablas de multiplicación de un grupo



Ya se ha mencionado que un conjunto de operaciones de simetría particulares para una molécula forma un grupo. El número de elementos en un grupo se define como el orden del grupo. Frecuentemente, el orden del grupo se denota con el símbolo  $h$ .

Por ejemplo, podemos llamar  $C_{2v}$  a un conjunto que contiene las operaciones de simetría  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma(xz)$  y  $\sigma'(yz)$ , (es decir, la operación identidad, un eje de rotación  $C_2$  y dos planos de reflexión  $\sigma_v$ ). Por lo tanto, el orden del grupo puntual  $C_{2v}$  es 4.

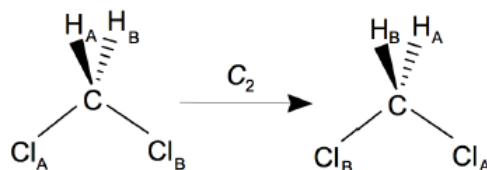
La operación de multiplicación dentro de un grupo se denota como  $A \cdot B$  y puede 'leerse' como "primero se lleva a cabo, sobre la molécula, la operación de simetría  $B$ . Enseguida, se realiza la operación  $A$ . El resultado neto de la acción consecutiva es otra operación de simetría. Para ilustrarlo, tomamos al diclorometano orientado como en la siguiente figura:



Siguiendo el diagrama de flujo proporcionado anteriormente, se puede comprobar que al diclorometano le corresponde el grupo puntual  $C_{2v}$ .

La operación identidad,  $E$ , deja a la molécula sin cambios.

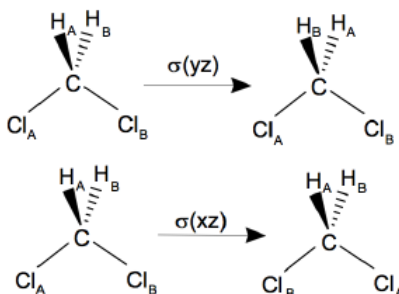
El eje  $C_2$  se encuentra a lo largo del eje- $z$ . La operación  $C_2$  transforma la molécula de la siguiente manera:



Llevar a cabo dos operaciones  $C_2$  consecutivas, es equivalente a haber aplicado la identidad:

$$C_2 \cdot C_2 = E.$$

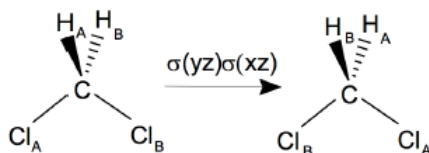
La molécula de diclorometano tiene dos planos de reflexión (ambos paralelos al eje  $C_2$ ). Uno de los planos contiene a los átomos  $Cl-C-Cl$ . Llamaremos a este plano  $\sigma'(yz)$ . El otro plano será entonces  $\sigma(xz)$ . La aplicación de la operación  $\sigma'(yz)$  intercambia la posición de los 2 hidrógenos mientras los demás átomos no se mueven. Por otro lado, la operación  $\sigma(xz)$  permuta únicamente a los átomos de cloro.



Si se aplica dos veces consecutivas la operación  $\sigma'(yz)$ , encontramos que es lo mismo que aplicar la identidad:  
 $[\sigma'(yz)]^2 = \sigma'(yz) \cdot \sigma'(yz) = E$ .

Lo que quiere decir que  $\sigma'(yz)$  es su propio inverso. Lo mismo ocurre con  $\sigma(xz)$ .

Ahora, la multiplicación  $\sigma'(yz) \cdot \sigma(xz)$  da como resultado:



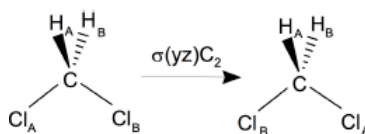
Este resultado es equivalente a la aplicación de una rotación  $C_2$ , entonces

$$\sigma'(yz) \cdot \sigma(xz) = C_2$$

## EJERCICIO 2

(a) Muestre, con diagramas como los del ejemplo de arriba, que  $\sigma(xz) \cdot \sigma'(yz) = C_2$ .

(b) Encuentre el resultado de la operación  $\sigma'(yz) \cdot C_2$ :



(c) Utilizando diagramas como los anteriores, encuentre  $\sigma(xz) \cdot C_2$ .

(d) Encuentre el resultado del producto  $C_2 \cdot \sigma(xz)$ .

(e) A partir de los resultados anteriores y realizando las operaciones adicionales necesarias, construya la tabla de multiplicación para el grupo  $C_{2v}$ .

Algunas reglas para tener en cuenta:

1. Para la multiplicación, realizar primero la operación sobre la columna y luego la operación sobre la fila.
2. En una fila o columna no se puede repetir ningún elemento del grupo.

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma'(yz)$
e	e			
$C_2$	$C_2$			
$\sigma(xz)$	$\sigma(xz)$			
$\sigma'(yz)$	$\sigma'(yz)$			

**Nota:** La conmutatividad no es una condición necesaria para que un conjunto sea un grupo. Sin embargo, la conmutatividad se puede cumplir en algunos casos.

El conjunto  $C_{2v}$  contiene a la identidad y cumple la cerradura. Para que  $C_{2v}$  sea un grupo, es necesario que cada elemento del grupo tenga su inverso (que debe ser parte del conjunto) y se debe cumplir también con la asociatividad.

### EJERCICIO 3

- (a) Recordando que  $g_i^{-1} \cdot g_i = e$ , donde  $g_i^{-1}$  es el inverso de  $g_i$ , identifique al inverso de cada elemento del conjunto  $C_{2v}$ . Llene la siguiente tabla:

Operación	Inverso
e	e
$C_2$	
$\sigma(xz)$	
$\sigma'(yz)$	

- (b) A partir de la tabla que construyó en el ejercicio 2, compruebe que para las siguientes operaciones se cumple la asociatividad:

1.  $C_2 \cdot [\sigma(xz) \cdot \sigma'(yz)] = [C_2 \cdot \sigma(xz)] \cdot \sigma'(yz)$
2.  $[\sigma(xz) \cdot \sigma(xz)] \cdot \sigma'(yz) = \sigma(xz) \cdot [\sigma(xz) \cdot \sigma'(yz)]$

Ejemplo:  $E \cdot [C_2 \cdot \sigma'(yz)] = [E \cdot C_2] \cdot \sigma'(yz)$

lado izquierdo de la igualdad:  $E \cdot [C_2 \cdot \sigma'(yz)] = E \cdot [\sigma(xz)] = \sigma(xz)$

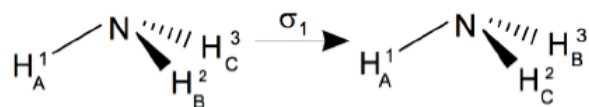
lado derecho de la igualdad:  $[E \cdot C_2] \cdot \sigma'(yz) = [C_2] \cdot \sigma'(yz) = \sigma(xz)$

Dado que en el lado derecho e izquierdo de la igualdad se llega al mismo resultado, la igualdad se demuestra como verdadera.

**TAREA OPCIONAL.** Construya la tabla de multiplicar para el grupo puntual  $C_{3v}$ .

La molécula de amoniaco corresponde al grupo puntual  $C_{3v}$ . Esta molécula tiene un eje de rotación  $C_3$  y tres planos de reflexión.

Para este ejercicio, se establece la siguiente convención: cada plano de reflexión será etiquetado de acuerdo a la posición (1,2, o 3) que contenga a dicho plano. Por ejemplo la aplicación del plano  $\sigma_1$  resulta en:

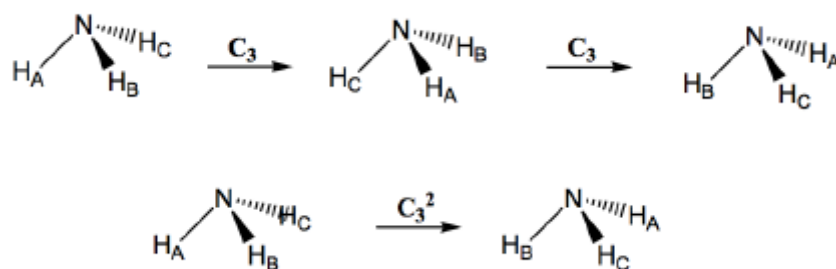


Notar que las etiquetas 1,2 y 3 no cambian y que el plano  $\sigma_1$  ocasiona el intercambio de los hidrógenos denominados HB y HC.

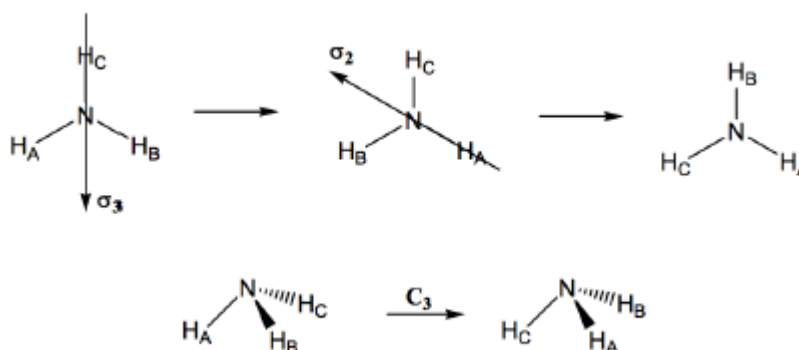
Se puede mostrar que cada plano es su propio inverso y que  $(C_3)^3 = (C_3)^2 \cdot C_3 = C_3 \cdot (C_3)^2 = E$ , y por lo tanto  $(C_3)^2$  es el inverso de  $C_3$ .

Algunos ejemplos para ayudar a completar la tabla de multiplicar:

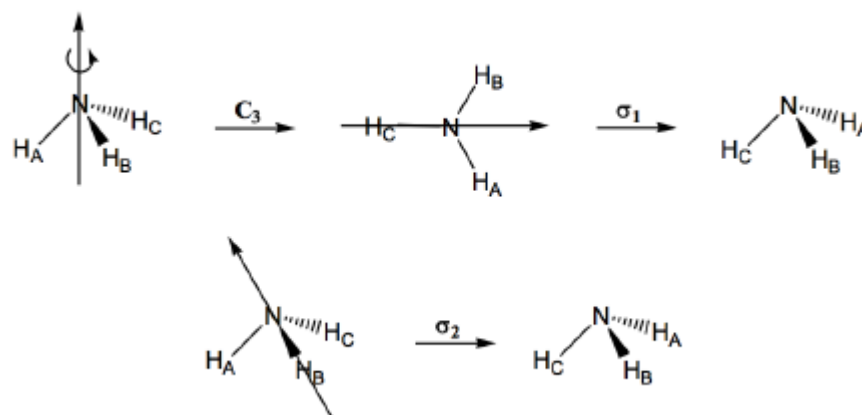
\*  $C_3 \cdot C_3 = (C_3)^2$



\*  $\sigma_2 \cdot \sigma_3 = C_3$



\*  $\sigma_1 \cdot C_3 = \sigma_2$



Con la información proporcionada, se puede comenzar a llenar la tabla de multiplicar para  $C_{3v}$ .

$C_{3v}$	e	$C_3$	$(C_3)^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
e						
$C_3$		$(C_3)^2$	e			
$(C_3)^2$						
$\sigma_1$		$\sigma_2$		e		
$\sigma_2$					e	$C_3$
$\sigma_3$						e

Algunas reglas para tener en cuenta:

1. La rotación  $C_3$  va en contra de las manecillas del reloj.
2. Para la multiplicación, realizar primero la operación sobre la columna y luego la operación sobre la fila.
3. En una fila o columna no se puede repetir ningún elemento del grupo.

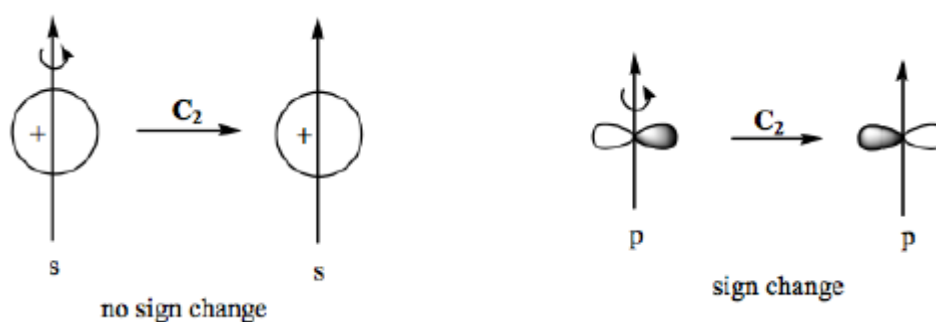
### III. Tablas de caracteres

#### Introducción

Cuando una molécula tiene simetría, es posible hacer uso de esa simetría para clasificar a los orbitales atómicos y moleculares correspondientes. Esto resulta importante para simplificar el cálculo de algunas propiedades moleculares tales como momentos dipolares. También facilita la evaluación de reglas de selección para transiciones electrónicas.

La simetría molecular es una herramienta valiosa al clasificar el movimiento vibracional de una molécula y es útil en la predicción de transiciones vibracionales permitidas.

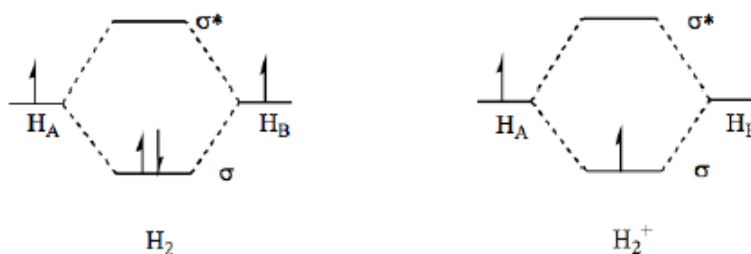
Las operaciones de simetría estudiadas anteriormente también se pueden aplicar a los orbitales atómicos:



Notar que al aplicar una rotación  $C_2$  sobre un orbital  $s$ , no hay cambio de signo sobre dicha función.

La misma operación sobre uno de los orbitales  $p$ , digamos el  $p_y$ , causa un cambio en el signo respecto a la función original.

El enlace químico se puede describir en términos de la distribución electrónica sobre los orbitales de una molécula. Estos orbitales moleculares (OM) pueden ser escritos como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). A continuación se presentan un par de diagramas de OM para la molécula de  $H_2$  y el ión  $H_2^+$ , respectivamente.



De acuerdo a la representación esquemática de arriba, es posible escribir cada uno de los orbitales moleculares ( $\sigma$  y  $\sigma^*$ ). No confundir con el símbolo para planos de reflexión) como una combinación lineal de dos orbitales atómicos  $1s$  centrados en cada uno de los átomos de hidrógeno.

Denominando a cada uno de los hidrógenos como  $H_A$  y  $H_B$ , la combinación de enlace  $\sigma$  es:

$$\psi = 1/\sqrt{2} (1s_A + 1s_B)$$

Mientras que la combinación de antienlace  $\sigma^*$  es:

$$\psi = 1/\sqrt{2} (1s_A - 1s_B)$$

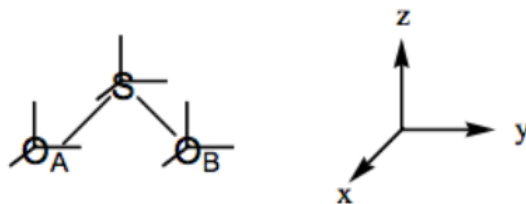
La descripción anterior de la distribución electrónica en las moléculas se basa en la teoría del orbital molecular. Y expresar a los orbitales moleculares como una combinación de orbitales atómicos es parte del método MO-LCAO (molecular orbital- linear combination of atomic orbitals).

En esta sesión se pretende mostrar cómo el uso de simetría permite derivar y leer tablas de caracteres que ayudaran en la aplicación del método MO-LCAO.

### Transformaciones

En sesiones anteriores se trabajó con las operaciones de simetría (rotaciones, reflexiones, etc.) sobre los átomos de una molécula. Ahora, a cada uno de los átomos se les asociará un conjunto de objetos (por ejemplo, orbitales atómicos, o un sistema coordenado) y se estudiará el efecto de la aplicación de las operaciones de simetría (transformación) sobre esos objetos.

Por ejemplo, agregar un sistema coordenado a cada uno de los átomos en una molécula de SO<sub>2</sub> que se localiza sobre el plano yz:

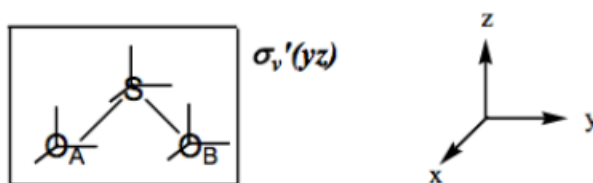


donde  $x_S$  es el eje-x asociado con el átomo de azufre,  $x_A$  es el eje-x asociado con el átomo de oxígeno A,  $x_B$  es el eje-x asociado con el átomo de oxígeno B, etc.

La molécula de SO<sub>2</sub> pertenece al grupo puntual C<sub>2v</sub>. Dicho grupo contiene 4 elementos, a saber, las siguientes operaciones de simetría: E, C<sub>2</sub>,  $\sigma_v(xz)$  y  $\sigma_v'(yz)$ .

Ahora, considerar el efecto que tiene sobre los ejes coordenados sobre cada átomo, cada uno de las operaciones del grupo C<sub>2v</sub>. Es claro que la identidad E deja cada eje coordenado sin cambio.

Para el plano  $\sigma_v'(yz)$  tenemos lo siguiente:



eje-x Cambio de signo para todos los ejes-x de cada átomo (la coordenada +x pasa a -x).

eje-y No hay cambio de signo para ningún eje de ningún átomo.

eje-z No hay cambio de signo para ningún eje de ningún átomo.

Los resultados pueden escribirse como:

$$\begin{array}{lll} \sigma_v'(yz) x_S = -x_S & \sigma_v'(yz) y_S = y_S & \sigma_v'(yz) z_S = z_S \\ \sigma_v'(yz) x_A = -x_A & \sigma_v'(yz) y_A = y_A & \sigma_v'(yz) z_A = z_A \end{array}$$

$$\sigma_v'(yz) x_B = -x_B \quad \sigma_v'(yz) y_B = y_B \quad \sigma_v'(yz) z_B = z_B$$

Se podría representar a todas las coordenadas como un vector de 9 componentes y cada transformación como una matriz de 9x9. Sin embargo, esto puede llegar a ser complicado conforme aumenta el número de átomos. Pero hay que notar que los ejes-x siempre se transforman a ejes-x, los ejes-y a ejes-y y los ejes-z a ejes-z. Esto reduce entonces la posibilidad de representar la transformación con matrices de 3x3.

Entonces, para la reflexión debido a  $\sigma_v'(yz)$  se tiene:

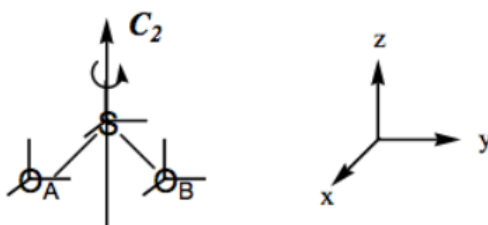
$$\sigma_v'(yz)(x_S, x_A, x_B) = (x_S, x_A, x_B) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v'(yz)(y_S, y_A, y_B) = (y_S, y_A, y_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v'(yz)(z_S, z_A, z_B) = (z_S, z_A, z_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Se puede ver que cada línea en la matriz representa el valor del signo de la transformación, así como la posición en el espacio de cada eje.

Ahora, para la rotación  $C_2$ :



eje-x Cambio de signo para todos los ejes-x de cada átomo.

Notar también que los átomos OB y OA intercambian posiciones.

eje-y Cambio de signo para todos los ejes-y.

Los átomos OB y OA intercambian posiciones.

eje-z No hay cambio de signo para ningún eje-z.

Los átomos OB y OA intercambian posiciones.

Los resultados pueden escribirse como:

$$C_2 x_S = -x_S \quad C_2 y_S = -y_S \quad C_2 z_S = z_S$$

$$C_2 x_A = -x_B \quad C_2 y_A = -y_B \quad C_2 z_A = z_B$$

$$C_2 x_B = -x_A \quad C_2 y_B = -y_A \quad C_2 z_B = z_A$$

y en términos de matrices:



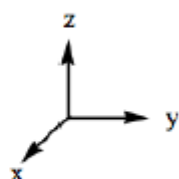
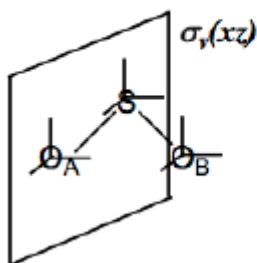
$$C_2(x_S, x_A, x_B) = (x_S, x_A, x_B) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C_2(y_S, y_A, y_B) = (y_S, y_A, y_B) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_2(z_S, z_A, z_B) = (z_S, z_A, z_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Todas las matrices reflejan tanto el cambio (o no cambio) de signo, como el intercambio de las posiciones A y B (prestar atención sobre todo en la segunda y tercera líneas de cada matriz).

La transformación de los orbitales  $p_x$  debida al plano  $\sigma_v(xz)$  queda de la siguiente manera:



$$\sigma_v(xz)(x_S, x_A, x_B) = (x_S, x_A, x_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Nuevamente, las matrices reflejan el cambio de posiciones A y B.

### EJERCICIO 1

Escribir las transformaciones a las que son sujetas los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  al aplicar el plano  $\sigma_v(xz)$ . Escriba también las matrices asociadas a dichas transformaciones.

Ahora, considerando todas las transformaciones debidas a las operaciones de simetría para los orbitales  $p_x(x_S, x_A, x_B)$ , se tienen 4 matrices que representan todas las operaciones de simetría evaluadas anteriormente:

$$D(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

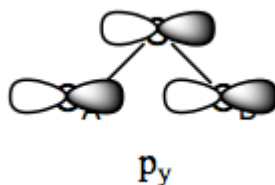
$$D(\sigma_v(xz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad D(\sigma'_v(yz)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Las 4 matrices anteriores forman una representación (reducible) del grupo  $C_{2v}$ . De hecho, estas matrices reproducen el efecto de las operaciones de simetría.

Cada conjunto de objetos sobre los átomos (sistema coordinado u orbital atómico) produce una matriz. Ahora, si colocáramos un orbital  $p_x$  sobre cada átomo se generarían las mismas matrices que las anotadas anteriormente.

### EJERCICIO 2

Escribir las 4 matrices ( $D(e)$ ,  $D(C_2)$ ,  $D(\sigma_v'(xz))$ ,  $D(\sigma_v'(yz))$ ) que representan las transformaciones de los orbitales  $p_y$  sobre cada átomo.



Es posible tener varias representaciones matriciales diferentes, y mientras más elementos tenga el grupo puntual, más matrices son generadas. Entonces, es más sencillo trabajar con una cantidad más invariante -la traza de la matriz-. La traza es la suma de los elementos diagonales de una matriz. Por ejemplo, las trazas de las matrices de la página anterior son:

$$\text{TrD}(E) = 3, \text{TrD}(C_2) = -1, \text{TrD}(\sigma_v(xz)) = 1, \text{TrD}(\sigma_v'(yz)) = -3.$$

La traza de la matriz se llama el carácter de la representación. Entonces, para la representación definida por  $(x_S, x_A, x_B)$  se tiene la representación reducible  $\Gamma$  (es decir,  $\Gamma$  es un símbolo que denota a una representación reducible):

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$
$\Gamma$	3	-1	1	3

Una ventaja de usar caracteres, es que las trazas de matrices que representan elementos en la misma clase son idénticas. Por ejemplo, en el caso del grupo puntual  $C_{3v}$ , se incluyen operaciones del tipo  $C_3$  y  $(C_3)^2$ . Estas operaciones pertenecen a la misma clase y entonces se espera que las trazas de sus matrices sean similares.

Regresando a las matrices relacionadas con  $(x_S, x_A, x_B)$ , se observa que dichas matrices pueden ser subdivididas:

$$D(E) = \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{1} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{1} \end{pmatrix}$$

De este modo, es posible separar 4 matrices de 1x1 para el átomo S y 4 matrices de 2x2 para los átomos de oxígeno  $O_A$  y  $O_B$ .

Para S:

$$\text{TrD}(e) = 1, \text{TrD}(C_2) = -1, \text{TrD}(\sigma_v(xz)) = 1, \text{TrD}(\sigma_v'(yz)) = -1.$$

Para A y B:

$$D(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad D(\sigma_v(xz)) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad D(\sigma'_v(yz)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Traza = 2                      0                      0                      -2

Entonces, se ha logrado reducir la representación matricial de 3x3 a una representación matricial 1-dimensional y una representación 2-dimensional. De este modo la matriz de 3x3 es una representación reducible. La matriz unidimensional no puede ser simplificada más por lo que se dice que es una representación irreducible. En la Tabla 1, esta representación irreducible se presenta con el símbolo  $\Gamma_1$ .

Tabla 1. Representación reducida  $\Gamma_1$ .

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma_1$	1	-1	1	-1
$\Gamma_2$	2	0	0	-2

### EJERCICIO 3

Usando las matrices del Ejercicio 1, encontrar los caracteres de las representaciones reducibles para los orbitales  $p_y$ . Llenar la siguiente tabla:

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma$				
$\Gamma_1$				
$\Gamma_2$				

El número de representaciones irreducibles es igual a número de clases. En el grupo puntual  $C_{2v}$  hay 4 clases, una por cada operación de simetría. Por lo tanto en  $C_{2v}$  deben existir 4 representaciones irreducibles. Hasta el momento sólo se ha identificado una, con sus caracteres (trazas) asociados. Pero una vez formadas todas las representaciones irreducibles, es posible crear una tabla de caracteres del grupo puntual.

La tabla de caracteres de  $C_{2v}$  se muestra a continuación:

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$	h=4
$A_1$	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

La fila inicial indica el grupo puntual y las operaciones de simetría. La primera columna contiene el nombre de las representaciones irreducibles (4 en este caso). La nomenclatura que se sigue para nombrar a las representaciones irreducibles es la siguiente: A y B se usan para indicar que el caracter de la rotación principal es 1 o -1, respectivamente. Cada representación irreducible es unidimensional porque el caracter de la operación E es 1. Si la traza (el caracter) fuera 2, entonces la representación sería una matriz bidimensional. Si el caracter fuera 3, se tendría una matriz de 3x3. El orden del grupo (h) se encuentra al sumar los cuadrados de los caracteres de cada clase.

En las dos últimas columnas se indica qué funciones en un punto fijo son transformadas de acuerdo a la representación irreducible. Por ejemplo, la coordenada x y el orbital  $p_x$  sobre un átomo que queda fijo se transforma

como la representación irreducible B1. El producto xy se transforma como A2. Los términos  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  se refieren a operadores tales como los del momento angular.

Si se compara  $\Gamma_1$  de la Tabla 1 con las representaciones irreducibles de la tabla de caracteres para  $C_{2v}$ , se puede notar que  $\Gamma_1$  corresponde con B1. Esto es porque el átomo S se encuentra en un punto fijo del grupo puntual. También se vio que  $x_A$  y  $x_B$ , forman una matriz bidimensional. Esto implica que  $\Gamma_2$  en la Tabla 1 es reducible.

#### EJERCICIO 4

Siguiendo el ejemplo dado en clase, determinar la representación irreducible de la combinación  $[px_A - px_B]$ .

Se ha visto que para la molécula de  $SO_2$ , el orbital  $p_x$  del azufre transforma como B1 ( $\Gamma_1$ , Tabla 1). También se ha visto que existe una combinación lineal de los orbitales  $p_x$  del oxígeno que transforma como B1. Entonces, los orbitales  $p_x$  de azufre y oxígeno se pueden combinar de dos maneras:

$$\begin{aligned} & a p_{xS} + b(p_{xA} + p_{xB}) \\ & -a p_{xS} + b(p_{xA} + p_{xB}) \end{aligned}$$

La primera combinación representa un orbital molecular  $\pi$  de enlace, la segunda combinación es un orbital de antienlace  $\pi^*$ .



#### Algunas aplicaciones

Una aplicación de la teoría de grupos se encuentra en el cálculo de valores esperados y reglas de selección (espectroscopia).

*Producto directo.* Se obtiene al multiplicar los caracteres de cada representación irreducible involucrada en el producto.

Se encuentra que el resultado del producto  $A_2 \times B_1$  es similar a la representación irreducible  $B_2$ . Por lo tanto  $A_2 \times B_1 = B_2$ .

$C_{2v}$	e	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$
$A_1$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$A_2 \times B_1$	1	-1	-1	1

Estados moleculares. Es posible determinar el estado molecular de un sistema al tomar el producto directo de las representaciones irreducibles de cada orbital molecular ocupado por un electrón. Para capas cerradas (todos los electrones apareados), el resultado es la irreducible totalmente simétrica (es decir, aquella cuyos caracteres son todos 1). Por ejemplo, en el grupo puntual  $C_{2v}$ , la irreducible totalmente simétrica es la  $A_1$ .

Los estados excitados se obtienen usualmente al excitar uno o más electrones a orbitales vacíos.

Suponer que en una molécula, un electrón se excita de un orbital  $\pi$  (por ejemplo, la combinación  $B_1$  del ejemplo con  $SO_2$ ) a un orbital  $\pi^*$  (también  $B_1$ ). Entonces, el estado excitado sería  $B_1 \times B_1 = A_1$ .

*Valores esperados.* Sea  $O$  un operador cualquiera. De este modo, una integral (elemento de matriz) se define como  $\langle \psi | O | \Theta \rangle$  cuando  $\psi = \Theta$  se tiene el valor esperado si la función de onda está normalizada. Para que esa integral sea diferente de cero, no debe cambiar ante ninguna operación de simetría. Asumiendo que  $\psi$  se transforma como  $\Gamma_\psi$  que también es irreducible, y que  $O$  se transforma como la irreducible  $\Gamma_0$  y finalmente (se transforma como  $\Gamma_\Theta$ ). Entonces es posible calcular el producto directo:

$$\Gamma_\psi \times \Gamma_0 \times \Gamma_\Theta$$

Si el resultado es, o contiene a la representación totalmente simétrica, entonces la integral será diferente de cero.

Por ejemplo, el operador de momento dipolar  $\mu$  es

$$\mu = -e (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k})$$

Este operador es relevante para determinar la probabilidad de que ocurra una transición electrónica.

En el ejemplo de  $SO_2$ , el estado basal se transforma como  $A_1$ , y de acuerdo a la tabla de caracteres, las coordenadas  $x$  transforman como  $B_1$ . Ya se ha calculado que uno de los estados excitados transforma como  $A_1$ . Para que la transición sea permitida, al menos uno de los productos  $\Gamma_\psi \Gamma_0 \Gamma_\Theta$  debe ser la irreducible totalmente simétrica.

Entonces, si se irradia luz polarizada únicamente en la dirección  $x$ , se tiene que:

$$\Gamma_\psi \Gamma_0 \Gamma_\Theta = A_1 B_1 A_1 = B_1$$

Por lo tanto, la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  con luz polarizada únicamente en la dirección  $x$  no es permitida.

### EJERCICIO 5

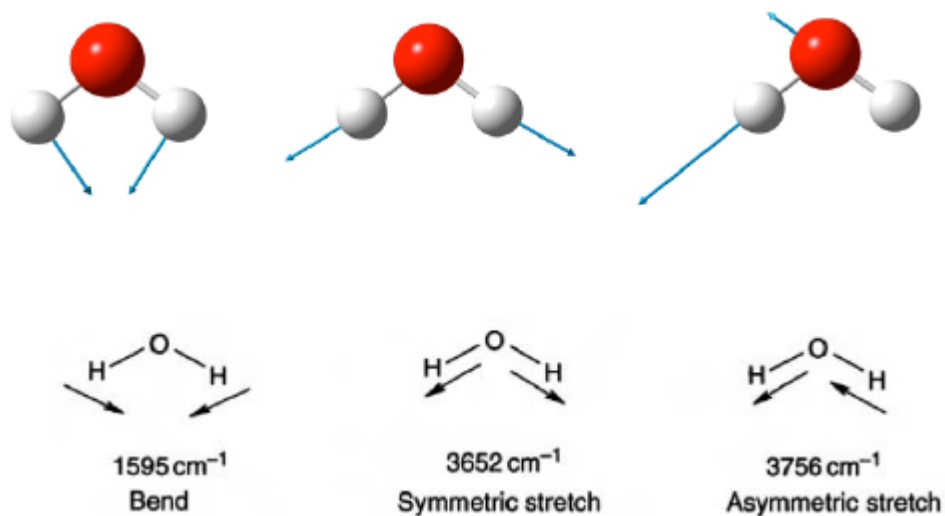
Siguiendo el ejemplo anterior, determine si la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  es permitida cuando se irradia con luz polarizada en la dirección  $y$  ó  $z$ . Es decir, resuelva los siguientes productos:

$$\begin{aligned} \Gamma_\psi \Gamma_y \Gamma_\Theta &= \\ \Gamma_\psi \Gamma_z \Gamma_\Theta &= \end{aligned}$$

y determine si en alguno de los dos casos anteriores se obtiene como resultado la representación  $A_1$ . Recuerde que  $\Gamma_\psi = A_1$  (estado basal),  $\Gamma_\Theta = A_1$  (estado excitado), y que  $\Gamma_y$  y  $\Gamma_z$  (dirección de la luz polarizada) se puede encontrar en la tabla de caracteres.

### EJERCICIO 6

Para las 3 vibraciones normales de la molécula de agua (también perteneciente al grupo puntual  $C_{2v}$ ), determinar la representación irreducible de cada una de dichas vibraciones normales. (Revisar el ejercicio 4)



**Nota:** *Taller de Simetría Molecular, partes I, II y III* están basadas principalmente en "Chemistry 373: Quantum Mechanics and Symmetry. Laboratory Manual", Department of Chemistry, University of Calgary, Fall 2007, pags. 17-29.