ESTRUCTURA I

Aplicaciones

de la

TEORIA DE GRUPO

a la

SIMETRIA DE LAS MOLECULAS

- o -

A. González Arias

Revisado por:

P. Ortiz

Dpto. Quimica Fisica, Fac. de Quimica, Universidad de la Habana.

PROLOGO

Ha sido nuestro propósito al elaborar este curso presentar las aplicaciones de la teoria de grupo a la simetría de las moléculas en una forma sencilla, tratando de evitar que la complejidad matemática del tema a tratar no entorpezca su asimilación. Las demostraciones muy complicadas han sido omitidas, y sólo aparecen los teoremas básicos necesarios para el estudio de la simetría de las moléculas. Se ha asumido que el lector está familiarizado con el álgebra de matrices. El curso puede dividirse en tres partes bien definidas:

1.) Nociones de teoría de grupo. Aquí se introducen de manera sencilla los conceptos fundamentales de la teoría de grupo que posteriormente serán aplicados a la determinación de los grupos puntuales.
2.) Simetría molecular, donde se discuten un poco más profundamente los elementos de simetría de las moléculas, mostrandose ejemplos concretos. Esta parte del curso necesita la ayuda de medios audiovisuales y es su objetivo el que el lector sea capaz, con la ayuda del diagrama de bloques, de determinar el grupo puntual a que pertenece cualquier molécula, conociendo sus elementos de simetría.
3.) Teoría de las representaciones. Se establece la representación matricial de las operaciones de simetría y se analizan sus propiedades, llegandose hasta la interpretación de las tablas de caracteres.

Se ha hecho especial hincapié en la presentación de la parte 2.), tratandose de introducir el mayor numero de ejemplos posible, debido a la importancia que tiene para las aplicaciones químicas el conocimiento de las simetrías.

Este curso ha sido elaborado, por razones docentes, en un breve espacio de tiempo, adaptandose inmediatamente para publicación. Rogamos se dispense cualquier omisión que puediera aparecer en el mismo, y de igual forma agradeceremos cualquier sugerencia o crítica.

La Habana, Enero 24 1979.

El autor

Indice

I.- TEORIA DE GRUPO Y SIMETRIA MOLECULAR
1.1 Introducción
1.2 Definición de grupo. Propiedades
1.3 Grupos infinitos
1.4 Grupos finitos. Tabla de Calley
1.5 Grupos isomorfos
1.6 Periodo de un elemento. Grupos cíclicos
II.- COMPLEJOS, SUBGRUPOS Y CLASES
2.1 Complejos. Leyes de composición
22. Subgrupos. Teorema de Lagrange. Corolarios
2.3 Clases. Propiedades. Transformación de semejanza
III.- SIMETRIA MOLECULAR
3.1 Elementos y operaciones de simetría
3.2 Inversión. Centro de inversión
3.3 Rotaciones propias. Ejes propios
3.4 Planos de simetría. Reflexión
3.5 Eje impropio de rotación
3.6 Producto de operaciones de simetría. Elementos equivalentes
IV,- GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRIA
4.1 Introducción
4.2 Determinación de los grupos puntuales
4.3 Identificación sistemática de las moléculas
44. Ejemplos de determinación del grupo puntual
4.5 Clases de operaciones de simetría
V.- TEORIA DE LAS REPRESENTACIONES
5.1 Matrices
5.2 Caracter de una matriz. Propiedades
5.3 Operaciones de simetría en notación matricial
5.4 Representación matricial
5.5 Representaciones reducibles e irreducibles
5.6 Propiedades de los caracteres de las representaciones
5.7 Tablas de caracteres

5.8 Reducción de representaciones
5.9 Caracteres complejos. Notación. Tablas.

- • -

I.- TEORIA DE GRUPO Y SIMETRIA MOLECULAR

1.1) Introducción.

Desde el punto de vista matemático la teoría de grupo es una disciplina independiente, no relacionada directamente a ningún tipo de simetrías. Sin embargo, muchos de sus resultados pueden ser, y son, aplicados al estudio de la simetría de las moleculas. Las moleculas poseen, por regla general, elementos de simetría (centros de inversión, planos de reflexión, etc.), y el agrupar las moléculas de acuerdo a las operaciones de simetría generadas por estos elementos simplifica grandemente el problema de describir la estructura molecular. Se verá después que el conjunto de las operaciones de simetría generadas por los elementos de simetría de cualquier molécula forma un grupo puntual. Además, el posible número de grupos puntuales es finito. Es por esta razón que se hace uso de la teoría de grupo, con el fin de "encasillar" a cada molécula en su correspondiente grupo puntual. Es decir, una vez conocidas las propiedades de todos los grupos, si se logra "encasillar" una molécula en un grupo determinado la habremos descrito totalmente, en cuanto a lo que a simetría se refiere.

Comenzaremos, pues, analizando las principales propiedades de los grupos, y más adelante veremos que relación tiene esto con las simetrias de las moleculas. Aprenderemos a "encasillar" una determinada molécula en su correspondiente grupo puntual conociendo sus elementos de simetría, y finalmente veremos de que forma se representan comunmente los grupos puntuales de simetría de las moléculas.

1.2) Definición de grupo.

Sea $G = \{A, B, C, \ldots\ldots\}$ un cierto conjunto (finito o infinito) de elementos, respecto a los cuales se define una ley de composición. Esta ley de composición se representa como un producto $AB = C$, aunque, en general, la ley de composición no tiene que ser una multiplicación (pudiera ser una suma, etc.). Supondremos, en general, que $AB \neq BA$. Los elementos A, B, C, ... etc. pueden ser cualquier cosa (números, operaciones de simetría, etc.). Entonces, por definición, el conjunto G será un grupo si sa-

tisface las siguientes condiciones:

1.- Es cerrado respecto a la ley de composición

$$AB = C \quad \Rightarrow \quad C \in G$$

2.- La ley de composición es asociativa,

$$(AB)C = A(BC) = ABC$$

3.- Existe el elemento unitario E tal que

$$\forall\ A \in G \quad \Rightarrow \quad AE = EA = A \qquad (E \in G)$$

4.- Existe el elemento inverso o recíproco de cada elemento

$$A \in G \ \Rightarrow\ A^{-1} \in G \ \mid\ A^{-1}A = AA^{-1} = E$$

Estos postulados son análogos a los de la multiplicación ordinaria, excepto en que no se exige la ley conmutativa $AB = BA$. Si se cumple la ley conmutativa, es decir, $AB = BA\ \forall\ A$ y $B \in G$, entonces se dice que el grupo es un grupo abeliano. En base a los postulados 1-4 es posible demostrar las siguientes propiedades:

Designando AAAA....(n veces) $= A^n$, $(A^n \in G$; postulado 1)

1.- $A^nA^m = A^{n+m}$ $\quad (A^0 = E$, por convenio)

2.- $(A^m)^n = (A^n)^m = A^{nm}$

3.- En general $(AB)^n \neq A^nB^n$ $\quad \{(AB)^n \in G\}$

si A y B conmutan,

$(AB)^n =$ ABABABAB......= AAAA....BBBB...$= A^nB^n$

Evidentemente, si A y B no conmutan, la igualdad no se cumple.

4.- $E^2 = E = \dots\dots = E^n = E$; $\quad E^{-1} = E$

5.- $(A^n)^{-1} = (A^{-1})^n = A^{-n}$

Efectivamente:

$(AA^{-1})^n = E^n = E = A^n(A^n)^{-1}$; y como A y A^{-1} conmutan, (3)

$A^n(A^{-1})^n = A^n(A^n)^{-1}$, y por tanto

$(A^{-1})^n = (A^n)^{-1} = A^{-n}$

6.- $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

Para demostrarlo basta con probar que $(AB)(B^{-1}A^{-1}) = E$;

$(AB)(B^{-1}A^{-1}) = AEA^{-1} = AA^{-1} = E$.

En general, $(ABC....K)^{-1} = (K^{-1}.......C^{-1}B^{-1}A^{-1})$

7.- Si A y B son dos elementos cualesquiera de G, necesariamente existen X e Y tales que

$$AX = B \qquad ; \qquad YA = B$$

Efectivamente: $X = A^{-1}B$; $Y = BA^{-1}$ $\in$ G (Postulado 1), además los elementos X e Y son únicos. Suponiendo que no fuera así; osea, si $\exists\ X_1$ y X_2 tales que: $AX_1 = AX_2 = B$, $\Rightarrow$ $X_1 = X_2 = A^{-1}B$.

1.3) Ejemplo de grupos infinitos.

1.- El conjunto de números racionales positivos forma grupo respecto a la multiplicación ordinaria (Abeliano)

1 , 2/3 , 3/5, 2 , ...etc.

I.- Es cerrado

II.- Asociativo

III.- $\exists$ elemento unitario (1).

IV.- $\exists$ elemento inverso tal que $AA^{-1} = 1$

Nota: Si se incluye el cero no hay grupo, ya que el cero no tiene inverso de acuerdo a esta ley de composición. $(0 \times ? = 1)$

2.- El conjunto de todos los enteros (cero incluido) forma grupo respecto a la suma:

Elemento unidad: el cero $(A + 0 = 0 + A = A)$

El inverso de A es $-A$ $\quad (A - A = 0)$

3.- Todas las matrices cuadradas no singulares ($|A| \neq 0$) de un orden dado n forman grupo respecto a la multiplicación de matrices

I.- Cerrado: Si A y B son matrices nxn, su producto $AB = C$ es también una matriz $n \times n$.

II.- El producto de matrices es asociativo

III.- Existe el elemento unitario (matriz identidad)

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (n \times n)$$

IV.- Existe elemento inverso, $AA^{-1} = E$, donde A^{-1} es la matriz inversa,

$$a^{-1}_{ij} = \frac{(-1)^{i+j}\, a^M_{ij}}{|A|}$$

a^M_{ij} es el valor del determinante que se obtiene al eliminar la fila

i y la columna j de la matriz A. (menor de A)

1.4) Grupos finitos. Tabla de Calley.

Se considera que un grupo finito está perfectamente definido cuando se conocen todos los productos posibles entre sus elementos: AB, AC, BC,... etc. Si el grupo tiene g elementos se dice que es un grupo de orden g. Un grupo de orden g tiene, por tanto, g^2 productos. Estos productos se ordenan en una tabla de multiplicación, o tabla de Calley. Para ejemplificar consideremos el grupo de orden 6 $\{E, A, B, C, D, F\}$ y organicemos los 36 productos que se forman de la siguiente manera:

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

El producto de dos elementos se forma tomando primero la fila y después la columna correspondiente; CD = A , DC = B , etc. Analicemos ahora si efectivamente esta tabla representa un grupo.

1.- Es cerrado. En la tabla solo aparecen elementos del grupo.

2.- Se puede verificar que se cumple la ley asociativa, por ej.,

$$(AC)D = FD = B \quad ; \quad A(CD) = A(A) = B$$

3.- Existe el elemento unitario (E)

4.- Existe el inverso de cada elemento:

$AB = E \Rightarrow B = A^{-1}$ y $B^{-1} = A$

$DD = CC = FF = E$; o sea $D = D^{-1}$, y así para los demás. O sea, cada elemento es a la vez su inverso. Esto es perfectamente posible y no contradice los postulados de grupo.

Muchas veces solo basta con analizar la tabla de Calley para determinar si un conjunto finito de elementos es efectivamente un grupo. En ese caso la tabla de Calley reune las siguientes caracteristicas:

1.- No es simétrica respecto a la diagonal principal, porque en general $AB \neq BA$. Si es simétrica, entonces el grupo es abeliano.

2.- El elemento unitario está en la diagonal principal u ocupa posicion simétrica respecto a ella.

Si $A = A^{-1} \Rightarrow AA = E \Rightarrow$ Diagonal principal

Si $AB = E \Rightarrow$ A y B conmutan, y por tanto los productos AB y BA se forman en posiciones simétricas.

3.- En cada fila o columna cada elemento aparece una sola vez. De no ser así, entonces dos productos diferentes darían el mismo resultado. Por ej., si en la última fila en vez de A apareciera D;

$AF = DF$, y multiplicando por F^{-1} se obtendría $A = D$.

Es decir, habría dos elementos idénticos en el grupo, es decir, el grupo sería de orden g-1 y no de orden g, como se había supuesto.

Las condiciones 2 y 3 son necesarias, pero no suficientes para que el conjunto representado en la tabla sea un grupo. Hay que demostrar la ley asociativa independientemente.

Ejemplo de grupo finito.

El conjunto 1, -1, i, -i es un grupo abeliano de orden 4, respecto a la multiplicación ordinaria. Analicemos su tabla de multiplicar:

	1	-1	i	-i
1	1	-1	i	-i
-1	-1	1	-i	i
i	i	-i	-1	1
-i	-i	i	1	-1

En este grupo: $E = 1$; $(i)^{-1} = -i$; $(-1)^{-1} = -1$.

Los 1 estan en la diagonal principal o simétricos respecto a ella.

En cada fila o columna solo hay un elemento.

La tabla es simétrica. El grupo es abeliano.

Se puede comprobar la asociatividad. Esto habría que hacerlo para todos los productos que se forman.

1.5) Grupos isomorfos.

Dos grupos son isomorfos, por definición, si se puede establecer una correspondencia biunívoca entre sus elementos, de modo que si

$$G = \{A, B, C, \ldots\} \quad \text{y} \quad G' = \{A', B', C', \ldots\}$$

entonces $AB = C \Rightarrow A'B' = C'$, y recíprocamente.

Por ej., los dos grupos siguientes son isomorfos:

$\{1, i, -1, -i\}$ Ley de composición: multiplicación ordinaria

$\left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \right\}$ Ley de composición: mult. de matrices.

Designando por E, A, B, C los elementos de cada grupo, en este orden, se obtiene la siguiente tabla de multiplicación, que es válida para ambos grupos:

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

Para el 1er grupo CB = A se interpreta como $(-i)(-1) = i$; y para el 2do:

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

Por tanto, grupos isomorfos tienen la misma tabla de multiplicar, y se pueden sustituir el uno por el otro, en cuanto a las propiedades de grupo se refiere. En particular, si por ej., $C' = B^{-1}CB$, entonces $\hat{C}' = \hat{B}^{-1}\hat{C}\hat{B}$ (transformación de semejanza).

1.6) Período de un elemento. Grupos cíclicos.

Lema: En un grupo finito, cada elemento tiene alguna potencia igual al al elemento unidad. Osea, $\exists\, m \mid A^m = E \quad \forall A$.

Demostración.

Sea $A \in G = \{A, B, C, \ldots\}$. Consideremos la serie $A, A^2, A^3 \ldots$ Por el postulado (1) de los grupos, cada elemento de la serie tiene que

pertenecer al grupo. Como G es finito, la serie no puede ser infinita, y todos los términos de la serie no pueden ser diferentes. Es decir, se debe cumplir, para algún par de enteros k, p, que

$$A^k = A^p,$$

por tanto, formando el producto

$$A^k(A^p)^{-1} = A^k(A^k)^{-1} = E \quad ; \text{ y suponiendo } k > p,$$

$$A^k A^{-p} = E$$

$$A^{k-p} = E \quad ; \text{ y por tanto } A^m = E, \text{ donde } m \text{ es un entero.}$$

Por definición el menor entero positivo m para el cual se cumple que $A^m = E$ se llama período de A.

Propiedades.

1.- Si A es de período m ; $A^k = E$ si, y solo si, k es múltiplo de m.

2.- El único elemento de período 1 es el elemento unitario (E).

3.- A y A^{-1} tienen siempre el mismo período.

Grupos cíclicos.

Un grupo cíclico es aquel cuyos elementos pueden expresarse por las potencias de un solo elemento. Un grupo cíclico de orden c se expresa según $\longrightarrow$ $C = \{E, A, A^2, A^3, \ldots\ldots A^{c-1}\}$; donde c es el menor entero positivo tal que $A^c = E$. El elemento A recibe el nombre de elemento generador del grupo.

Propiedades.

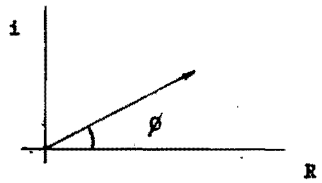
1.- El orden de un grupo cíclico es igual al período del elemento generador. (g = c)

2.- Todos los grupos cíclicos son abelianos. ($A^k A^m = A^m A^k$)

3.- Todos los grupos cíclicos del mismo orden son isomorfos.

A título de ej., consideremos las rotaciones de un ángulo $\phi = \dfrac{2\pi}{n}$ en el plano, alrededor de un eje fijo, donde n es un entero.

El ángulo ϕ rotado se puede representar por un fasor (vector en el plano complejo) $e^{i\phi}$. Veamos esto un poco más en detalle. Según la relación de Euler,



$$e^{i\phi} = \cos\phi + i \operatorname{sen}\phi,$$

$$|e^{i\phi}| = e^{i\phi}\, e^{-i\phi} = e^{0} = 1 \quad \text{(vector unitario)}$$

Los componentes a lo largo del eje real e imaginario son $\cos\phi$ y $\operatorname{sen}\phi$, luego entonces $e^{i\phi}$ representa un vector unitario que forma un angulo ϕ con el eje real.

Consideremos la serie $1, e^{i\phi}, e^{i2\phi}, e^{i3\phi}, \ldots\ldots\, e^{i(n-1)\phi}$, donde $\phi = 2\pi/n$. Es fácil ver que el conjunto de estos elementos forma un grupo cíclico de orden n, ya que

$$e^{in\phi} = e^{i2\pi}, \quad \text{y por Euler,} \quad e^{i2\pi} = \cos 2\pi + i\,\cancelto{0}{\operatorname{sen}}\, 2\pi = 1$$

El elemento generador es $e^{i2\pi/n}$. La ley de composición es la suma de giros. Por ej., si $n = 6$, el grupo estaría formado por los giros de 60, 120, 180, 240, 300 y 360 (= 0) grados.

Ejercicio: Demostrar que la operación identidad y las rotaciones de un angulo π en torno a tres rectas concurrentes perpendiculares entre si forman un grupo de 4to orden. Construir la tabla de multiplicación.

II.- COMPLEJOS, SUBGRUPOS Y CLASES.

2.1) Complejos.

Sea el grupo $\{A_1, A_2, A_3, \ldots\ldots A_g\}$ de orden g. Por definición, cualquier subconjunto de G es un complejo de G. Si A, B, C, ... etc. son elementos del complejo K, los designaremos como $K = A + B + C \ldots\ldots$, para diferenciarlos del grupo G.

Leyes de composición.

1.- Si $K = K_1 + K_2 + K_3 + \ldots\ldots$; y $L = L_1 + L_2 + L_3 \ldots\ldots$ tendremos que, por definición, $K + L = K_1 + K_2 + \ldots\ldots + L_1 + L_2 + \ldots\ldots$.

2.- $K + L = L + K$; $(K + L) + M = K + (L + M)$; o sea, la suma es conmutativa y asociativa.

3.- Por definición, $KL = (K_1+K_2+\ldots)(L_1+L_2+\ldots) = K_1L_1 + K_2L_2 + \ldots$etc. En general $KL \neq LK$ (El producto de complejos no es conmutativo. Caso particular: Si el complejo tiene un solo elemento (p), entonces $pG = Gp = G$, ya que todo producto formado tiene que ser un elemento del grupo. De la misma forma, si el complejo tiene más de un elemento, $KG = GK = G$.

4.- La multiplicación de complejos cumple la ley asociativa y distributiva respecto a la suma:

$$(KL)M = K(LM) \quad \text{(Asociativa)}$$

$$K(L+M) = KL + KM \;.$$

5.- Según la propiedad 3, $KG = G$. Tomando $K = G$ (subgrupo impropio), entonces $\underline{G^2 = G}$ para cualquier grupo.

6.- Si un complejo está formado por un solo elemento p:

$$pL = pM \Rightarrow L = M \text{, ya que}$$
$$p^{-1}pL = p^{-1}p\,M$$
$$EL = EM \text{ , y por tanto } L = M.$$

En general, $KL = KM$ no implica la igualdad de L y M.

2.2) Subgrupos.

Definición: Un subgrupo es un subconjunto de G cuyos elementos cumplen los postulados de grupo.

Cualquier grupo G tiene dos subgrupos triviales o impropios. El mismo G

y el elemento unitario E. (Comprobar que E cumple los postulados de grupo). Cualquier otro subgrupo recibe el nombre de subgrupo propio de G.

Consideremos un complejo H (no vacío) del grupo G. Para todos los elementos de H, que a su vez lo son de G, se cumplirá el postulado II de los grupos, es decir, la ley asociativa, pero además deben cumplirse el resto de los postulados (el conjunto H debe ser cerrado respecto a la ley de composición, debe existir elemento unitario y el recíproco de cada elemento). Para grupos finitos, estas tres condiciones pueden resumirse en una sola, para los subgrupos.

TEOREMA.- Un complejo H no vacío de un grupo finito es un subgrupo si, y solo si, es cerrado respecto a la multiplicación.

Demostración:

La condición es necesaria: Si H es subgrupo, se cumple el postulado I, por definición, y por tanto tiene que ser cerrado.

La condición es suficiente: Si H es cerrado, por el lema del ep. 1.6, si A es un elemento de H, existe m tal que $A^m = E$, por tanto E también pertenece a H. (Postulado III). Por otra parte, considerando $m = n + p$

$$A^m = A^{n+p} = A^n A^p = E \quad ; \text{ y por tanto}$$

$$A^p = (A^n)^{-1} = A^{-n} = (A^{-1})^n$$, o sea, A^{-1} también es un elemento de H. (A^n y A^p pertenecen a H por ser éste cerrado).

Es decir, el hecho de que el grupo sea cerrado conlleva automáticamente que tiene que existir el elemento identidad y el inverso de cada elemento (postulado IV), además, la ley asociativa se cumple, luego H es un grupo.

Para establecer si un complejo de G es un subgrupo también pueden utilizarse cualesquiera de los siguientes criterios.

Criterio I.- Un complejo no vacío H de un grupo finito G es un subgrupo de G si y solo si $H^2 \subset H$.

Es suficiente: (Si $H^2 \subset H$, H es subgrupo)

$H^2 \subset H \Rightarrow$ que el producto de dos elementos cualesquiera de H pertenece a H $\Rightarrow$ que es cerrado $\Rightarrow$ que es subgrupo por el teorema anterior.

Es necesario: (H subgrupo $\Rightarrow H^2 \subset H$)

H es subgrupo $\Rightarrow$ es cerrado $\Rightarrow H^2 \subset H$, ya que cualquier producto debe pertener al grupo.

Criterio II.- Un complejo H no vacío de un grupo finito G es subgrupo si, y solo si, $H^2 = H$.

Es suficiente: ($H^2 = H \Rightarrow$ H es subgrupo)

$H^2 = H \Rightarrow H^2 \subset H$ (impropio) $\Rightarrow$ es cerrado por el criterio I.

Es necesario: (H es subgrupo $\Rightarrow H^2 = H$)

Según la propiedad 5 de los complejos se vió que para cualquier grupo, $G^2 = G$. Luego, si H es subgrupo, $H^2 = H$.

TEOREMA DE LAGRANGE.- Sea H un subgrupo de G, siendo sus ordenes h y g respectivamente. Entonces $g/h = n$, donde n es un número entero.

Demostración:

Sea $H = \{A_1, A_2, \ldots\ldots A_h\}$ el subgrupo de G considerado, y sea B algún otro elemento de G que no pertenece a H. Consideremos el producto

$$BH = BA_1 + BA_2 + \ldots\ldots\ldots + BA_h \quad .$$

Ninguno de los productos BA_i puede pertenecer al grupo H. Suponiendo que alguno perteneciera, por ej., $BA_2 = A_4$, entonces

$$BA_2(A_2)^{-1} = A_4 A_2^{-1} \quad ,$$

y B sería un producto de elementos de H, es decir, tendría que pertenecer a H, en contra de lo que se supuso en un inicio.

Como todos los productos si tienen que pertenecer al grupo G, el grupo G contará, como mínimo, con 2h elementos, ya que $A_i \neq A_j$ conlleva que $BA_i \neq BA_j$. Supongamos que existe otro elemento del grupo G que no pertenece al subgrupo H ni es ninguno de los productos BA_i. Formando el producto $CH = CA_1 + CA_2 + \ldots\ldots\ldots CA_h$ generamos h elementos más que pertenecen necesariamente a G, por lo que, por lo menos, $g = 3h$. Siguiendo este procedimiento sucesivamente, tendremos que $g = nh$ cuando se terminen todos los elementos, con n entero. O sea, $g/h = n$, y queda demostrado el teorema.

Corolario I.- Si G es un grupo de orden g, el periodo de cada elemento es factor de g.

Demostración: Sea $A \in G$ con periodo p ; entonces el conjunto

$$E, A, A^2, A^3, \ldots\ldots A^{p-1} \subset G ,$$

y es un subgrupo cíclico de orden p. De acuerdo al teorema, $g/p = n$, donde g, p y n son enteros.

Corolario II.- Un grupo de orden primo no tiene subgrupos propios y es necesariamente cíclico.

Demostración: $g/h = n$, donde los tres números son enteros. Si g es primo, h solo puede tomar los valores 1, g, para que se cumpla el teorema (subgrupos impropios). Según el corolario I, el periodo de todo elemento $A \in G$ debe ser factor de g, pero si g es primo, entonces $p = g$ necesariamente. O sea:

$E, A, A^2, A^3, \ldots\ldots A^{g-1}$ (g elementos), y estos son todos los elementos del grupo. (La otra posibilidad , $G = E$, también proporciona un grupo cíclico, ya que $E^m = E$)

2.3) Clases.

Una forma de agrupar los elementos de un grupo es en subgrupos. Otra forma es en clases. Cada uno tiene su importancia y sus aplicaciones que se verán más adelante.

Transformación de semejanza.

Sean A y X elementos del grupo G. Entonces $X^{-1}AX$ también es un elemento del grupo, por ser éste cerrado. Llamemos B a este elemento, o sea, $B = X^{-1}AX$. Por definición, A y B son elementos conjugados del grupo G. También se acostumbra decir que A y B están relacionados entre sí por una transformación de semejanza.

Propiedades.

La transformación de semejanza cumple las propiedades reflexiva, recíproca y transitiva, es decir,

1.- Cada elemento es conjugado consigo mismo, ($A = X^{-1}AX$, donde X es algún elemento de G)

Efectivamente; $X = E$ cumple la relación; también si $A = X^{-1}AX$,

$$A^{-1}A = A^{-1}X^{-1}AX = (XA)^{-1}(AX)$$

y esta última expresión sera igual a E si A y X conmutan. Es decir, cualquier elemento que conmute con A cumple la relación de semejanza, además de E.

2.- Si A es el conjugado de B, B también lo es de A. Es decir,

$$A = X^{-1}BA \qquad Y \qquad B = Y^{-1}AY$$

Efectivamente: $A = X^{-1}BX$;

$XA = BX$;

$XAX^{-1} = B$; y por tanto $Y = X^{-1}$ es el elemento que efectúa la transformación.

3.- Si A es conjugado con B y C, entonces B y C son conjugados entre sí.

Sean $A = X^{-1}BX$; $A = Y^{-1}CY$, entonces

$$X^{-1}BX = Y^{-1}CY$$
$$YX^{-1}BX = CY$$
$$YX^{-1}BXY^{-1} = C$$
$$(XY^{-1})^{-1}B(XY^{-1}) = C$$

$Z^{-1}BZ = C$; donde $Z = XY^{-1}$ es un elemento del grupo, por ser éste cerrado.

Clase de un grupo.

Un complejo formado por todos los elementos conjugados entre sí es una clase del grupo, por definición. Para formar las clases de un grupo se toma un elemento y se buscan todos sus elementos conjugados. Esto formará una clase del grupo;

$$(A) = A + X_1^{-1}AX_1 + X_2^{-1}AX_2 + \ldots\ldots .$$

Una vez formada la 1ra. clase, se busca otro elemento no contenido en la clase construida y se repite el procedimiento. De esa forma se construyen todas las clases del grupo, hasta que todos los elementos estén incluidos en alguna. En particular, E forma una clase de orden 1, pues solo es conjugado consigo mismo; $X^{-1}EX = X^{-1}XE = E^2 = E$, cualquiera sea X . El siguiente teorema es válido para las clases de un grupo:

TEOREMA.- El orden de cualquier clase es un factor entero del orden del grupo.

Es decir, si c es el orden de la clase, $g = nc$, donde n y c son enteros.

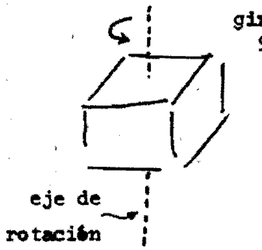
- o -

III.- SIMETRIA MOLECULAR.

3.1) Elementos y operaciones de simetria.

Operación de simetría.- Es cualquier operación que al ser aplicada a un cuerpo lo lleva a una configuración equivalente. Configuración equivalente es una tal que sea indistiguible de la original, no necesariamente la misma. Por ej., para un cubo, un giro de 90° alrededor de un eje perpendicular a cualquier cara es una operación de simetría.

Al realizar el giro de 90°, el cubo toma una posición equivalente.



Una reflexión especular en un espejo colocado a lo largo de cualquier diagonal es también una operación de simetría. La operación consiste en hacer corresponder a cada punto su imagen especular.

Elemento de simetría.- Es cualquier ente geométrico tal como un punto, una linea o un plano capaz de generar operaciones de simetría. En el ejemplo anterior, el eje de rotación y el plano de simetría (espejo) son elementos de simetría.

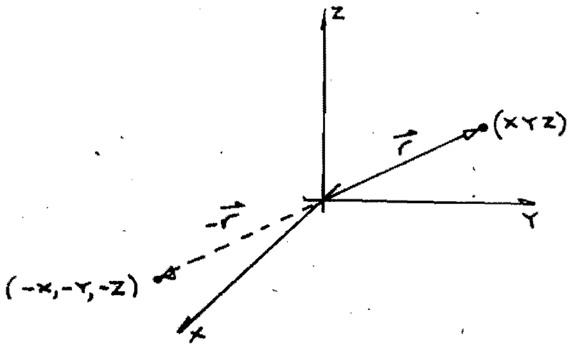
Las moléculas, en general, poseen diversos elementos de simetría, que a su vez son capaces de generar muchas operaciones de simetría. A continuación veremos los posibles elementos de simetría presentes en las moléculas, y las operaciones de simetría que ellos son capaces de generar.

3.2) Operación de inversión. Centro de inversión.

La transformación (u operación) de inversión se define como aquella que, al ser aplicada a una molécula, hace que el átomo que estaba en la posición $\bar{r}$ pase a $-\bar{r}$, siendo $\bar{r}$ el vector de posición del átomo considerado. Se designa por i ; $i\bar{r} = -\bar{r}$.

También puede representarse como:

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

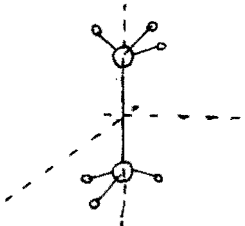


Si al aplicar la transformación de inversión a una molécula ésta llega a una configuración equivalente a la original, entonces la transformación será una operación de simetría de la molécula. El origen de coordenadas respecto al cual se cumple la operación de simetría (inversión) es el <u>centro de simetría</u> de la molécula, por definición. (Elemento de simetría).

ejemplo:

CO_2: $O = C = O$ Centro de simetría en el átomo de carbono

Etano C_2H_6: (escalonado)



Centro de simetría a medio camino del enlace C–C .

El etano (eclipsado) no tiene centro de simetría.

Propiedades.–

1.– $ii = E$

Efectivamente; $i(i\bar{r}) = i(-\bar{r}) = \bar{r} \Rightarrow ii\bar{r} = E\bar{r}$;

en general: $i^n = \begin{cases} i \text{ si } n \text{ es impar} \\ E \text{ si } n \text{ es par} \end{cases}$

2.– La transformación inversa de i es la misma i , o sea, $i^{-1} = i$.
Efectivamente: i^{-1} será la inversa de i si se cumple que $i^{-1}i = E$, pero ya se vió que $ii = E$, por lo tanto $i^{-1} = i$.

La existencia de un centro de simetría en la molécula impone algunas limitaciones:

a) Cada atomo debe tener un gemelo, y estos se intercambian al aplicar la operación. Debido a esto las especies atómicas deben ocurrir por pares (es decir, el número de atomos presentes de cada especie debe ser un número par)

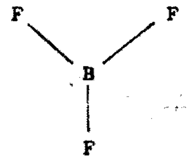
b) La única excepción es para la especie que tenga uno de los atomos precisamente en el centro de simetría, pues su posición no se altera bajo la transformación.

Considerando los dos puntos anteriores se llega a la conclusión de que una molécula que tenga dos o más especies diferentes de atomos en cantidad impar no puede tener un centro de simetría.

3.3) Rotaciones propias. Eje propio de rotación.

Un eje de simetría propio es una linea tal que la rotación de la molécula alrededor de dicha linea un angulo determinado ϕ constituye una operación de simetría.

Ejemplo; BF_3



Esta molécula tiene un eje de rotación perpendicular al plano molecular. Al girar 120° (1/3 de vuelta; 360/3), la molécula alcanza una posición equivalente.

Al aplicar una rotación n veces la molécula tiene que coincidir con su posición inicial; si efectivamente la rotación es una operación de simetría. En el ejemplo anterior, $n = 3$. En general, para cualquier giro debe cumplirse que $n\phi = 2\pi$, y por tanto $\phi = 2\pi / n$, donde

n es un entero. Es decir, los posibles valores de ϕ para que la rotación sea efectivamente una operación de simetría están restringidos por la condición $\phi = 2\pi/n$, con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$ etc.
En la práctica se encuentra que sólo hay que considerar hasta $n = 6$.
Se conocen ejemplos con $n = 7$ y 8 , pero muy escasos y con dudosa certeza. Para $n = 1$ obtenemos la operación identidad, $\phi = 2\pi$.
Utilizamos el símbolo C_n para designar un eje de rotación propio. En el ejemplo de la pág. anterior, el eje se designa por C_3.

La existencia de un eje C_n impone requerimientos para los atomos que no estén a lo largo del eje de rotación. Por cada atomo que exista fuera del eje de orden n tiene que haber n-1 atomos iguales, ya que al aplicar el giro de $2\pi/n$ n veces se generan n posiciones equivalentes que deben estar ocupadas por atomos de la misma especie. (Ver BF_3). De no ser así, al aplicar C_n no se obtendría una configuración equivalente, y C_n no sería un elemento de simetría de la molecula considerada.

Un eje C_n no impone requerimientos sobre la cantidad o el tipo de atomos que estén a lo largo del eje.

Notación.- La operación de simetría originada por la rotación alrededor de un eje de orden n, efectuada m veces consecutivamente, se designa por C_n^m .

$$C_n^m \Rightarrow \phi = m(2\pi/n)$$

Si una molécula tiene un eje de orden n, la aplicación sucesiva de la operación C_n m veces es también una operación de simetría, por las razones discutidas anteriormente. Debido a esto, un eje de orden n puede generar hasta n diferentes operaciones de simetría. Por ej.,

$$C_2 \begin{cases} C_2^1 \text{ —— } 180^\circ \\ C_2^2 \text{ —— } 360^\circ = E \end{cases}$$

$$C_4 \begin{cases} C_4^1 \text{ —— } 90^\circ \quad (\tfrac{1}{4} \text{ de vuelta}) \\ C_4^2 \text{ —— } 180^\circ = C_2^1 \\ C_4^3 \text{ —— } 270^\circ \\ C_4^4 = E \end{cases}$$

De aquí se ve que algunas operaciones de simetría referidas a ejes de diferentes órdenes coinciden, por ej. $C_4^2 = C_2^1$. Esto quiere decir que la existencia de un eje C_4 en una molécula conlleva necesariamente la existencia de un eje C_2 paralelo a él.

Es fácil ver que, en general, $C_n^n = E$; $C_n^{n+p} = C_n^p$.

La operación C_n^1 la designaremos de ahora en adelante como C_n. O sea, utilizaremos el mismo símbolo tanto para el eje de rotación como para la operación de rotación. Si n es par, entonces $C_n^{n/2} = C_2$. (Por ej., $C_6^3 = C_2$).
En el caso de moléculas lineales se acostumbra hablar de un eje infinito de rotación, por ej., en el CO_2 ; $O = C = O$, cualquier rotación alrededor de un eje colineal con el eje de la molécula deja ésta invariante. El eje de rotación es de orden ∞ y se designa por C_∞ .

Ejercicio: Escribir las rotaciones de orden 6 y sus equivalencias.

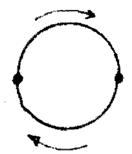
$C_n^{n+p} = C_n^n C_n^p = C_n^p$

Operación inversa.

La operación inversa de una rotación es también una rotación. Es aquella rotación que devuelve la molécula a su posición inicial. Ahora bien, para evitar dualidades, hay que considerar siempre que todas las rotaciones se llevan a cabo en un mismo sentido (arbitrario). Asumamos que la rotación se hace siguiendo las agujas del reloj, entonces, por ej.,

$(C_2)^{-1} = C_2$

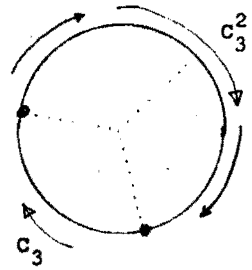
C_2



C_2^{-1}

$C_2 C_2 = E$

$(C_3)^{-1} = C_3^2$.



$C_3 C_3^2 = E$

Se puede demostrar que, en general, $(C_n^m)^{-1} = C_n^{n-m}$. Veamoslo:

Sea $C_n^p = (C_n^m)^{-1}$, entonces se cumplirá que

$$C_n^m C_n^p = E = C_n^n$$

$$C_n^{m+p} = C_n^n \text{ ; y por tanto } n = m + p \text{ ; es decir,}$$

$p = n - m$, y queda demostrado.

Por ej., la inversa de C_6^5 será: $C_6^{6-5} = C_6$, etc.

Ejemplos de ejes propios de simetría en moléculas.-

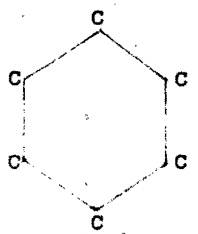
<u>Benceno</u>

Eje C_6 $\perp$ al plano de la molécula.

3 ejes C_2 a lo largo de los enlaces C-H.

3 ejes C_2 bisectando cada enlace C-C

(Tiene también un centro de simetría, en el centro del anillo).

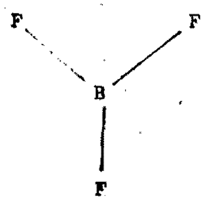


<u>BF_3</u>

Eje C_3 $\perp$ al plano de la molécula

3 ejes C_2 paralelos a los enlaces B-F

(No tiene centro de simetría)

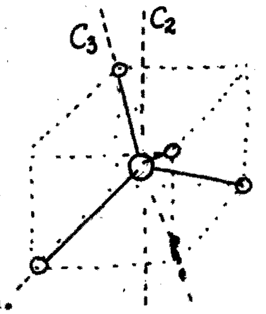


<u>Metano</u>

4 ejes C_3 a lo largo de los enlaces C-H

3 ejes C_2 bisectando los angulos de enlace

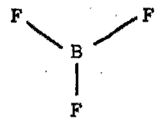
(No tiene centro de simetría)



3.4) Planos de simetría. Operación de reflexión.

Al colocar cualquier objeto delante de un espejo, el observador percibe su imagen virtual situada a la misma distancia por detrás del espejo. Esta imagén es la imagen especular o enantiomorfa del objeto en cuestión. Un plano de simetría es el equivalente a un espejo colocado de forma que divida la molécula en dos partes. Si al efectuar esta operación ocurre que cada parte es el reflejo de la otra (su imagen enantiomorfa), entonces la operación generada al colocar el espejo es una operación de simetría, la operación de reflexión. Un plano que divida la molécula de forma tal que cada mitad sea la imagen enantiomorfa de la otra mitad es, por definición, un plano de simetría.

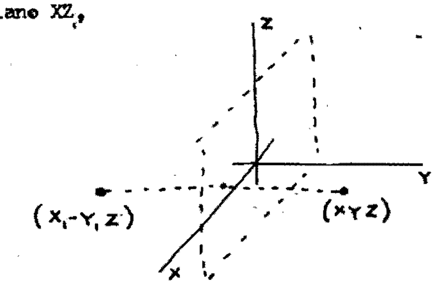
Ejemplo:



Tres planos de simetría perpendiculares al plano de la molécula, cada uno conteniendo un enlace B-F.

La operación de reflexión se representa por σ. En el caso de un plano de reflexión paralelo al plano XZ,

$$\sigma \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$



O sea, la coordenada perpendicular al plano de reflexión invierte su signo. (Si el plano está colocado de otra forma la transformación de coordenadas será diferente, mas compleja en general.)

Es fácil ver que $\sigma.\sigma = E$; y por tanto $\sigma^{-1} = \sigma$.

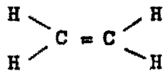
También

$$\sigma^m = \begin{cases} E, \text{ si m es par} \\ \sigma, \text{ si m es impar} \end{cases}$$

Ejemplos:

a) $S = C = S$; tiene un plano perpendicular al eje pasando por C. Además tiene infinitos planos de simetría conteniendo el eje de la molécula.

b) C_2H_4 ; tres planos de simetría



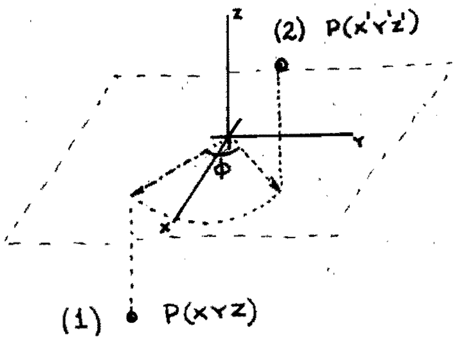
3.5) Eje impropio de rotación. Rotaciones impropias.

El eje impropio de rotación es un elemento de simetría compuesto por un eje de rotación propio perpendicular a un plano de simetría. La operación de rotación impropia consiste pues, en una rotación de orden n seguida inmediatamente por una reflexión en un plano perpendicular.

El eje impropio de rotación se simboliza por S_n.

$$S_n = \sigma_h C_n$$

El subíndice h indica que el plano es horizontal, perpendicular al eje C_n que siempre se supone vertical, por convenio. En el gráfico, el punto 1 se convierte en el 2 al aplicar una rotación impropia. (Rotación de ϕ más reflexión).



Al igual que ocurría en los ejes propios de rotación, un eje impropio de rotación es capaz de generar una serie de operaciones de simetría, al

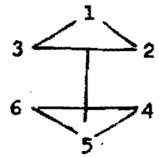
ser aplicada la operación S_n m veces. El aplicar m veces la rotación impropia S_n se designa por S_n^m. Evidentemente, si un eje C_n y un plano σ_h existen independientemente, entonces la operación S_n existe. Pero también la operación S_n puede existir sin que necesariamente tenga que existir el eje C_n o el plano σ.

Ejemplo.

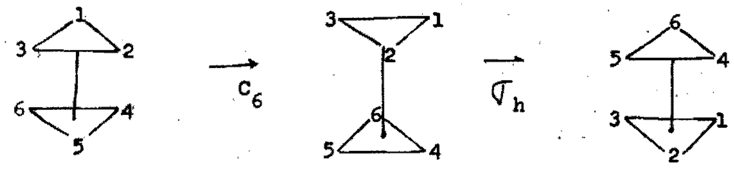
Consideremos el etano (escalonado) C_2H_6.

Tiene un eje C_3, pero no tiene C_6.

Tampoco tiene plano de simetría perpendicular al eje C-C.



Sin embargo, aplicando sucesivamente C_6 y σ_h se obtiene una posición equivalente:



I II III

Las posiciones I y III son equivalentes, ya que los atomes en las posiciones de los vértices son de una misma especie (H). Por tanto, la operación S_6 es una operación de simetría del metano (escalonado), que sin embargo no posee eje C_6 ni plano σ_h.

Propiedades.-

1.- Se comprueba fácilmente que σ_h y C_n conmutan ($\sigma_h C_n = C_n \sigma_h$), por lo tanto,

$$S_n^m = (\sigma_h C_n)^m = \sigma_h^m C_n^m \quad .$$

O sea, el aplicar S_n m veces equivale a aplicar C_n m veces y después σ_h m veces. El resto de las propiedades depende de si n es par o impar, y consideraremos cada caso por separado.

<u>n es par</u>

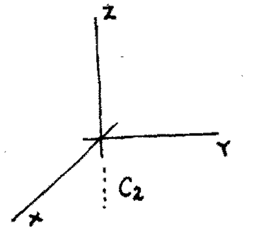
a) Cuando n es par, $\sigma_h^n = E$, y además $C_n^n = E$; por tanto $S_n^n = E$.

De aquí sigue que un eje par genera n operaciones de simetría, ya que al efectuar la operación n veces se obtiene la identidad.

b) $S_2 = i$; es decir, la existencia de un eje impropio de orden 2 equivale a la existencia de un centro de inversión en la molecúla. Demostremos esto:

$$S_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \sigma_h C_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \sigma_h \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

$$S_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$



$S_2\bar{r} = -\bar{r}$; $\therefore$

$S_2 = i$ $(\phi = 180°)$

La otra operación generada por S_2 es $S_2^2 = \sigma_h^2 C_2^2 = E$, que concuerda con $i^2 = E$.

c) Consideremos ahora un eje impropio de orden 4, (S_4). Un eje S_4 genera 4 operaciones de simetría:

$$S_4 = \sigma_h C_4$$
$$S_4^2 = \sigma_h^2 C_4^2 = C_4^2 = C_2$$
$$S_4^3 = \sigma_h^3 C_4^3 = \sigma_h C_4^3$$
$$S_4^4 = E$$

De aquí vemos que un eje S_4 genera operaciones que son equivalentes a otras operaciones de simetría. En particular, la existencia del eje S_4 conlleva la existencia de un eje C_2 paralelo a él. En general una propiedad análoga se cumple para cualquier S_n con n par. Su existencia conlleva la existencia a su vez de un eje propio de orden n/2. Generalizando:

$$S_n^m = \sigma_h^m C_n^m \qquad \sigma_h^m = \begin{cases} E \text{ si m es par} \\ \sigma \text{ si m es impar} \end{cases}$$

$$S_n^m = \sigma_h C_n^m \quad (\text{m impar})$$

$$S_n^m = C_n^m \quad (\text{m par})$$

Para cualquier n par, S_n genera :

n/2 rotaciones impropias, (m= 1, 3, 5, ... n-1)

n/2 rotaciones propias (m = 2, 4, ... n) $(n \Rightarrow E)$

y además genera un eje propio de rotación de orden n/2.

<u>n es impar</u>

La propiedad más importante de un eje impropio de orden impar es que su existencia conlleva necesariamente la existencia de un eje propio C_n y de un plano de simetría σ_h, independientes uno del otro.

$S_n^m = \sigma_h^m C_n^m$; y como para n impar $\sigma^n = \sigma$; tendremos que $S_n^n = \sigma$.

Es decir, la operación S_n^n no es la identidad, sino σ . De existir S_n, σ existirá independientemente.

Por otra parte, $S_n^{2n} = \sigma_h^{2n} C_n^{2n} = E$, por tanto se requieren 2n operaciones para obtener el elemento identidad. De acuerdo a esto S_n genera 2n operaciones diferentes de simetría. De estas 2n, n corresponden a rotaciones propias (las de m par)

$$S_n^m = \sigma_h^m C_n^m = C_n^m \qquad (\sigma_h^m = E \text{ si n es par})$$

Es decir, S_n^m genera n rotaciones propias de orden n diferentes, y esto conlleva la existencia del eje propio de orden n, tal como habíamos dicho anteriormente. A manera de ejemplo, analicemos los elementos de simetría generados por un eje impropio de orden 5.

$S_5 = \sigma_h C_5$	$S_5^6 = C_5^6 = C_5$
$S_5^2 = C_5^2$	$S_5^7 = \sigma_h C_5^7 = \sigma_h C_5^2$
$S_5^3 = \sigma_h C_5^3$	$S_5^8 = C_5^8 = C_5^3$
$S_5^4 = C_5^4$	$S_5^9 = \sigma_h C_5^9 = \sigma_h C_5^4$
$S_5^5 = \sigma_h$	$S_5^{10} = C_5^{10} = E$

Se han generado 2n = 10 operaciones de simetría; es decir

$$S_5 \begin{cases} C_5,\ C_5^2,\ C_5^3,\ C_5^4 \\ S_5,\ S_5^3,\ S_5^7,\ S_5^9 \\ \sigma_h \\ E \end{cases}$$

Es de notar que aunque las existencia del eje S_n impar conlleva la existencia de C_n y σ, no todas las operaciones pueden expresarse como rotaciones simples o reflexiones simples. En particular, S_5, S_5^3, S_5^7 y S_5^9 son combinaciones de operaciones y no pueden ser sustituidas por una sola operación.

Resumiendo:

$$\text{Eje impropio } S_n: \begin{cases} n \text{ par} \begin{cases} n \text{ operaciones} \\ \exists \text{ eje propio orden } n/2\ (\parallel \text{ a } S_n) \end{cases} \\ \\ n \text{ impar} \begin{cases} 2n \text{ operaciones} \\ \exists \text{ eje propio orden } n\ (\parallel \text{ a } S_n) \\ \exists \text{ plano } \sigma_h\ (\perp C_n) \end{cases} \end{cases}$$

Ejemplo: Metano (CH_4). 4 ejes bisectando cada angulo de enlace H-C-H.

3.6) Producto de operaciones de simetría. Elementos de simetría equivalentes.

En general, la existencia de determinadas operaciones de simetría en una molécula conlleva la existencia de otras operaciones (y otros elementos) de simetria, como hemos visto en los epigrafes anteriores. Por ej.,

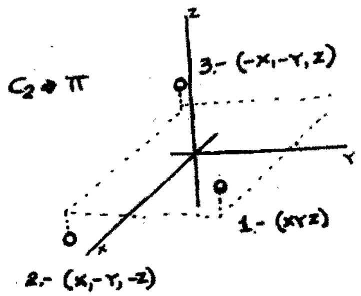
$$S_5 \Rightarrow \sigma_h ;\ C_5 \quad .$$

Además, por regla general, el producto de operaciones de simetría (aplicación sucesiva de dos operaciones) es también una operación de simetría de la molécula. Es decir, si X e Y representan dos operaciones de simetría de la molécula, el producto YX = Z será también una cierta operación de simetría, que puede ser simple o compuesta. Veamos un ejemplo:

Supongamos que una molécula posee dos ejes C_2 perpendiculares, a lo

largo de los ejes x e y. Llamémoslos $C_2(x)$ y $C_2(y)$ respectivamente. Si consideramos un átomo en la posición (x,y,z), entonces:

$$C_2(x)\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$



Aplicando $C_2(y)$ al punto 2 se obtiene el 3:

$$C_2(y)\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

Es evidente del gráfico que el mismo resultado se obtiene rotando el punto 1 alrededor del eje z en 180°; es decir:

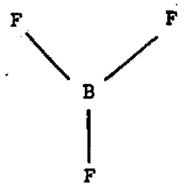
$$C_2(z) = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

Por tanto; $C_2(y)C_2(x) = C_2(z)$. El producto de las dos rotaciones C_2 es otra perpendicular a esas dos, y se ve que la existencia de $C_2(y)$ y $C_2(x)$ como operaciones de simetría de una molécula conllevan necesariamente la existencia de otro eje C_2 perpendicular a ellos dos.

Elementos de simetría equivalentes.

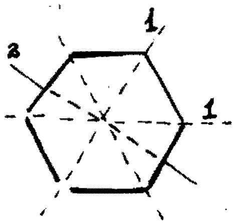
Si un elemento de simetría (eje, plano, etc.) <u>A</u> se transforma en otro <u>B</u> debido a una operación generada por otro elemento X, entonces A y B son elementos equivalentes, por definición.

Ejemplo:

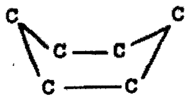


Los tres ejes C_2 a lo largo de los enlaces B-F son equivalentes. Se transforman uno en otro mediante una rotación C_3 perpendicular al plano de la molécula, que es un elemento de simetría de la misma (el eje C_3). Los tres planos σ_v son también un conjunto de elementos equivalentes.

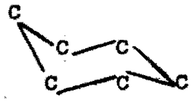
El benceno tiene dos conjuntos de ejes de rotación C_2 equivalentes. Se transforman uno en otro mediante C_6, que es un elemento de simetría de la molécula. (Los conjuntos 1 y 2 no son equivalentes, pues no hay elemento de simetría que transforme uno en otro).



Atomos equivalentes.- Son aquellos que pueden ser intercambiados entre si por alguna operación de simetría de la molécula, (tienen que ser de la misma especie química). Ej., los tres átomos de F en BF_3; los H del benceno, etc. Los seis carbonos de la configuración "bote" del ciclohexano no son equivalentes. Hay dos grupos de 4 y 2 atomos respectivamente. En la configuración de "silla" los 6 son equivalentes, es decir, existe alguna operación de simetría (o algunas) que los transforma unos en otros.



bote



silla

IV.- GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRIA.

4.1) Introducción.

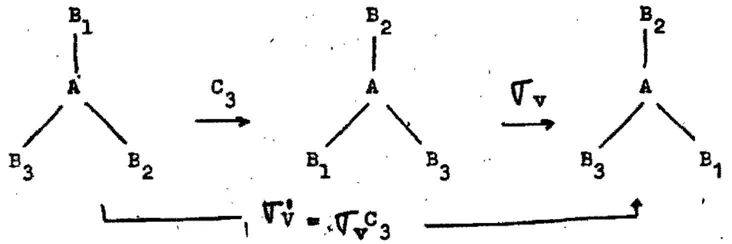
Supongamos que, dada una determinada molécula, determinamos todos sus elementos de simetría (planos, ejes, etc.). Podremos determinar entonces todas las operaciones de simetría de la molécula (conjunto completo de operaciones de simetría).

Es un hecho comprobado que para describir la simetría de cualquier molécula solo es necesario considerar las operaciones de simetría definidas en capitulos anteriores; σ, C_n, S_n, i . Además, hemos visto que el producto de dos de estas operaciones de simetría es, a su vez, alguna otra operación de simetría de la molécula. Demostraremos ahora que el conjunto completo de operaciones de simetría de cualquier molécula cumple los postulados de grupo, siendo la ley de composición la aplicación sucesiva de operaciones. Para esto nos ayudaremos del siguiente ejemplo.

Consideremos el conjunto completo de operaciones de simetría de una molecula planar tipo AB_3 (BF_3);

$$E,\ C_3,\ C_3^2,\ C_2,\ C_2',\ C_2'',\ \sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v'',\ S_3,\ S_3^2\ \text{y}\ \sigma_h \quad ;\ 12\ \text{operaciones de simetría en total.}$$

Si se forma la tabla de multiplicación, (tabla de Calley) se encuentra que el producto de dos de estas operaciones es también miembro del conjunto; por ej.,



Lo mismo puede comprobarse para todas las operaciones (para todos los productos). Por tanto, el conjunto completo de elementos es cerrado respecto a la multiplicación; corresponde al postulado I de la definición de grupo. Es necesario comprobar además que se cumple el resto de los postulados; el producto debe ser asociativo (II), debe existir elemento unitario (III)

y el elemento inverso (IV).

II.- Es fácil comprobar que el producto de operadores es asociativo;

$$A(BC) = (AB)C ,$$

y que por tanto se cumple el postulado II.

III.- El elemento unitario es la operación que deja idéntica la molécula, es decir, no operación.

IV.- El elemento inverso existe en cada caso. Se vió anteriormente que $i^{-1} = i$; $\sigma^{-1} = \sigma$; $(C_n^m)^{-1} = C_n^{n-m}$, y es posible comprobar que las rotaciones impropias también tienen inversa:

para n par: $(S_n^m)^{-1} = S_n^{n-m}$

para n impar: $\begin{cases} (S_n^m)^{-1} = C_n^{n-m} & \text{si m par;} \\ (S_n^m)^{-1} = S_n^{2n-m} & \text{si m impar.} \end{cases}$

Por tanto, el conjunto completo de operaciones de simetría de una molécula cumple los postulados de grupo, y todos los resultados ya vistos para los grupos serán válidos para el conjunto de operaciones de simetría de una molécula.

En el caso de las moléculas, debido a que todos los elementos de simetría se cortan en un punto que no se traslada por ninguna operación, los grupos se llaman grupos puntuales de simetría.

4.2) Determinación de los grupos puntuales.

Una vez establecida la equivalencia entre el conjunto completo de operaciones de simetría de una molécula y los grupos puntuales podemos plantearnos el siguiente problema: determinar todos los posibles grupos puntuales que pueden formarse a partir de la combinación de diferentes elementos de simetría. Una vez hecho esto, cualquier molécula podrá encasillarse dentro de uno de esos grupos, en función de los elementos de simetría que posea. Esto es de gran importancia en la determinación de estructuras moleculares. A continuación iremos obteniendo los diferentes grupos puntuales, sin pretender ser rigurosos, señalando sus características principales.

A.- Grupos generados por un solo elemento de simetría.

1.- Caso trivial. No hay otro elemento de simetría en la molécula excepto E. Grupo de orden 1. Se designa por C_1.

2.- Un solo plano de simetría σ. Genera dos operaciones; σ y $\sigma^2 = E$. Orden 2. Se designa por C_s.

3.- Unico elemento de simetría el centro de inversión i . Genera dos operaciones; i, $i^2 = E$. Orden 2. Se designa por C_i

4.- Un solo eje propio de rotación de orden n. Genera n operaciones,

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots\ldots\ldots C_n^n = E$$

Es un grupo cíclico, y por tanto abeliano. Se designa por C_n.

5.- Un solo eje impropio de rotación. En este caso hay que considerar si n es par o impar:

<u>n par</u> El eje impropio S_n genera un grupo designado por S_n, de orden n, con n operaciones; E, S_n; $C_{n/2}$, S_n^3, ... S_n^{n-1} . El grupo S_2 es un caso especial, ya que $S_2 = i$, y en realidad se designa por C_i.

<u>n impar</u> En este caso el grupo es de orden 2n. Se vió que la presencia de un eje impropio S_n con n impar implicaba la existencia de un eje C_n y un plano σ_h. Luego, este grupo no corresponde a los de un solo elemento. El grupo generado en este caso es un grupo C_{nh}, que veremos más adelante.

B.- Grupos generados por dos o más elementos de simetría.

1.- <u>Grupo D_n</u>

Si a un eje C_n se añade un eje C_2 perpendicular a el, se obtiene un grupo D_n. Supondremos que C_n está vertical. Al aplicar la operación C_n al eje C_2 se obtienen n ejes C_2 perpendiculares a C_n. El grupo consta de 2n operaciones (orden 2n). (Los n ejes de 2do. orden más las n operaciones $C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots\ldots C_n^n = E$).

2.- <u>Grupo D_{nh}</u>

Se forma añadiendo un plano σ_h a los elementos del grupo D_n. Se comprueba que es un grupo de orden 4n, con las siguientes operaciones de

simetría:

n-1 rotaciones propias (eje C_n)

n-1 rotaciones impropias (eje S_n paralelo a C_n)

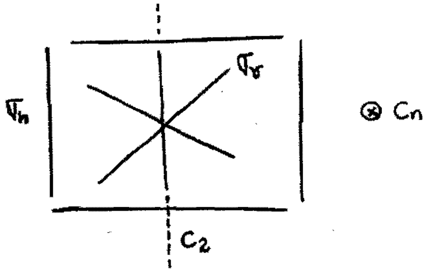
n rotaciones C_2

1 plano σ_h

n planos σ_v

elemento identidad.

Los planos verticales surgen automáticamente por la combinación de C_2 y σ_h. Estos planos verticales contienen a los ejes C_2 y se designan siempre por σ_v.



3.- Grupo D_{nd}

Puede ocurrir que al añadir el plano σ_h para obtener D_{nh} los planos verticales que se obtienen bisecten los ejes C_2 en vez de coincidir con ellos. En este caso se llaman planos dihedricos, y el grupo se designa entonces por D_{nd}. El plano dihedrico se designa por σ_d. Este grupo es de orden 4n, al igual que el anterior. En vez de eje S_n, aparece un eje S_{2n}.

4.- Grupo C_{nh}

Se genera al añadir un plano σ_h al eje de rotación C_n. Consta de un total de 2n operaciones; las n rotaciones C_n y los n productos $\sigma_h C_n^m$. Como σ_h y C_n^m conmutan, y además los C_n^m conmutan entre sí, el grupo es abeliano. Se puede generar asimismo considerando un eje S_n impar que genera 2n operaciones, como se vió anteriormente (3.5, 3).

5.- Grupo C_{nv}

Se forma añadiendo un plano vertical σ_v al eje de rotación C_n. Es un grupo de orden 2n. Si n es impar, el eje $C_n \Rightarrow$ la existencia de n planos verticales, que sumados a las n operaciones C_n da el orden 2n.

Si n es par, el eje C_n genera solamente n/2 planos verticales, y los productos $C_n^m \sigma_v$ generan otro conjunto de n/2 planos verticales. Estos dos conjuntos no son equivalentes (no hay operación de simetría que transforme unos planos en otros). Se acostumbra designar uno de los conjuntos por σ_v y el otro por σ_d, de manera arbitraria. En cualquier caso, haya o no σ_d, el grupo se designa por C_{nv}.

Los grupos que hemos visto hasta el momento pueden agruparse en dos conjuntos, de acuerdo a su mayor o menor simetría:

Grupos tipo I.- Una sola operación de simetría además de la identidad. Son grupos de baja simetría: C_1 ; C_s ; C_i .

Grupos tipo II.- Simetría media. Se pueden especificar en términos de un solo eje de rotación. (Si hay otros, son C_2 perpendiculares, como en los grupos D) : C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd} .

El grupo C_2 tiene solo dos operaciones, C_2 y $C_2^2 = E$; y también podría ser incluido en I. Por conveniencia lo dejaremos aquí.

El resto de los grupos no considerados hasta ahora los incluiremos en otro conjunto, los del tipo III, y los llamaremos grupos especiales.

C.- Grupos tipo III. (Lineales y de alta simetría)

1.- Grupos lineales.- Hay dos grupos de simetría basados en estructuras lineales; $C_{\infty v}$, y $D_{\infty v}$.

$C_{\infty v}$: moléculas lineales que no tienen plano de simetría ⊥ al eje de la molécula. Tienen un eje de rotación C_∞ paralelo al eje de la molécula e infinitos planos de simetría conteniendo al eje C_∞ .

Ej: H - Cl ; D - C ≡ C - H

$D_{\infty h}$: moléculas lineales que poseen un plano σ_h. El plano σ_h es equivalente a infinitos ejes C_2 perpendiculares al eje de la molécula. Además poseen centro de inversión. Este grupo se designa por $D_{\infty h}$.

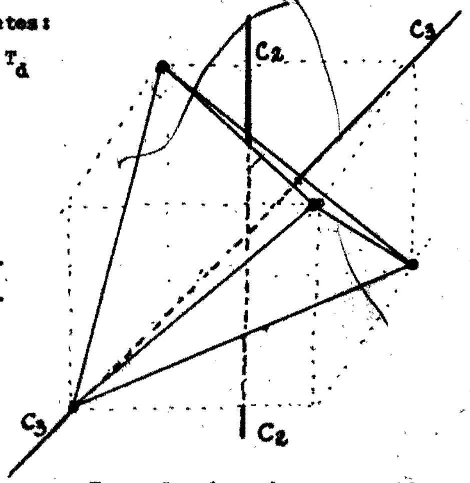
Ej: O = C = O ; H - C ≡ C - H .

2.- Grupos de alta simetría.

Hasta el momento solamente hemos considerado la posibilidad de que exista un eje C_n, al que llamaremos eje de rotación principal, y otros ejes perpendiculares a este C_n. De la misma forma solamente hemos considerado planos σ_h y σ_v. Cuando se consideran elementos de simetría inclinados respecto a un eje C_n considerado como principal (generalmente el de mayor n) obtenemos los grupos de alta simetría.

Al considerar los posibles grupos que pueden formarse de esta manera, se encuentra que estos grupos están relacionados a la simetría de los sólidos regulares poliédricos: tetraedro, cubo, octaedro, dodecaedro e icosaedro. Hay 7 grupos puntuales relacionados con los sólidos regulares que pueden agruparse en tres conjuntos:

- grupos tetraedricos: T, T_h, T_d
- grupos octaedricos: O, O_h
- grupos icosaedricos: I, I_h



Tetraedro inscrito en un cubo.

i) Grupos tetraedricos.-

También se llaman grupos cúblicos, pues sus elementos de simetría pueden ser discutidos en base a los elementos de simetría de un cubo.

Grupo T.- Al considerar los 4 ejes C_3 que tiene un cubo a lo largo de sus diagonales principales, y los tres ejes C_2 perpendiculares a las caras del cubo se obtiene un grupo, como puede comprobarse formando la tabla de multiplicación. Estos 7 elementos generan un total de 12 operaciones de simetría; el grupo es de orden 12.

$$T \begin{cases} 4C_3 \\ 3C_2 \end{cases}$$

Grupo T_d.- Se forma al añadir al grupo T seis planos de simetría, cada uno de los cuales pasa por dos aristas del cubo opuestas en diagonal. Ca-

da plano contiene dos de los ejes C_3 y un eje C_2, y bisecta una de las aristas del tetraedro. Los seis planos, junto con los elementos anteriores, generan 6 ejes S_4 colineales con los ejes C_2. En total hay 19 elementos de simetría:

$$T_d \begin{cases} 4C_3 \\ 3C_2 \\ 6\sigma_d \\ 6S_4 \end{cases}$$

Estos elementos generan en total 24 diferentes operaciones de simetría. Es decir, el grupo es de orden 24.

Grupo T_h.- Se obtiene añadiendo a T tres planos de simetría $\perp$s a los ejes C_2, que pasan por el centro del cubo. Cada plano contiene dos ejes C_2. Los tres planos generan un centro de inversión y tres ejes S_4 paralelos a C_2.

A este grupo especificamente se le llama grupo cúbico. No se encuentra con frecuencia en las moléculas.

$$T_h \begin{cases} 4C_3 \\ 3C_2 \\ 3\ {}_h \\ 3S_4 \\ i \end{cases}$$

ii) Grupos octaedricos.-

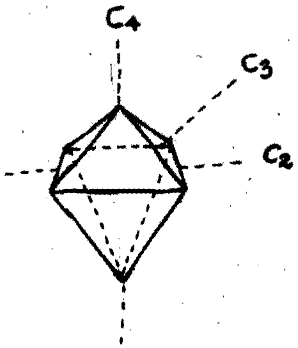
Se obtienen considerando los elementos de simetría de un octaedro regular.

Grupo O.-

Se forma al considerar todos los ejes de rotación del octaedro:

$$O \begin{cases} 3C_4 \\ 4C_3 \\ 6C_2 \end{cases}$$

es decir, tiene 13 ejes propios de rotación.



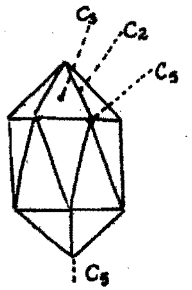
Grupo O_h.-

Se obtiene añadiendo al grupo O tres planos σ_h perpendiculares a los ejes C_4, mas seis planos σ_d. Estos elementos de simetría generan un total de 30 elementos, que a su vez generan 48 operaciones de simetría.

$$O_h \begin{cases} 3C_4 \\ 4C_3 \\ 6C_2 \\ 6\,\sigma_d \\ 3\,\sigma_h \\ 4S_6 \\ 3S_4 \\ i \end{cases}$$

El grupo es de orden 48.

iii) Grupos icosaedricos.- Se obtienen considerando los elementos de simetría de un poliedro regular de 20 lados.



<u>**Grupo I.-**</u>

Se forma al considerar todos los ejes propios de rotación del icosaedro.

$$I \begin{cases} 12C_5 \\ 20C_3 \\ 15C_2 \end{cases}$$

<u>**Grupo I_h.-**</u>

Se forma añadiendo un plano σ_h a cada eje C_5. Esto genera un total de 95 elementos, que a su vez generan un total de 120 operaciones de simetría.

$$I_h \begin{cases} 12C_5 \\ 20C_3 \\ 15C_2 \\ 12S_{10} \\ 20S_6 \\ 15\sigma \\ i \end{cases}$$

Los elementos de simetría generados por un dodecaedro regular son análogos a los del grupo I_h.

Hemos considerado hasta aquí todos los grupos relacionados a sólidos regulares. No hay sólidos regulares con más de 20 lados. En la actualidad

solo se conocen unas pocas especies químicas que pertenecen al grupo I_h. En la descripción de los grupos que hemos hecho están contempladas todas las posibilidades. Es posible demostrar que cualquier combinación de elementos de simetría o bien genera uno de estos grupos, o no es grupo, y no está considerado en esta relación ni puede generar el conjunto completo de operaciones de simetría de ninguna molécula.

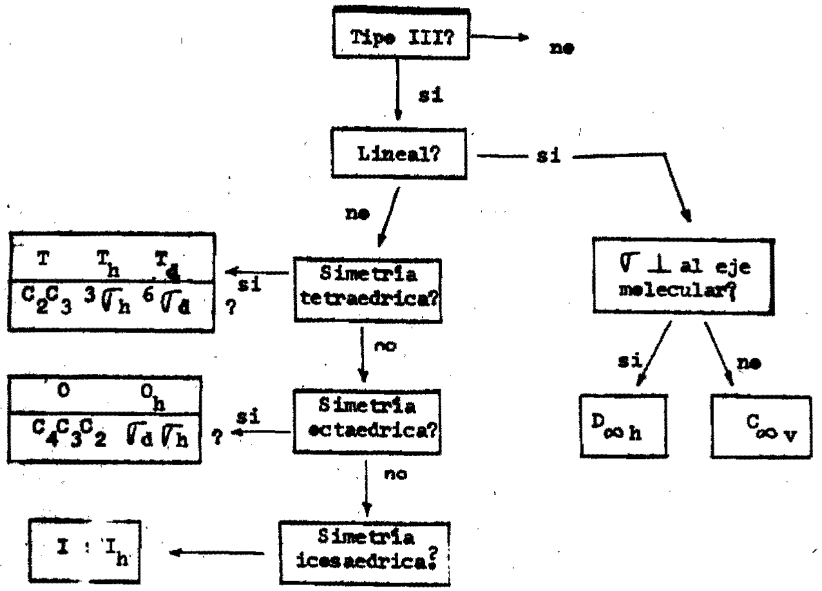
Resumiendo: Dada cualquier molécula, necesariamente debe pertenecer a alguno de los grupos aquí obtenidos.

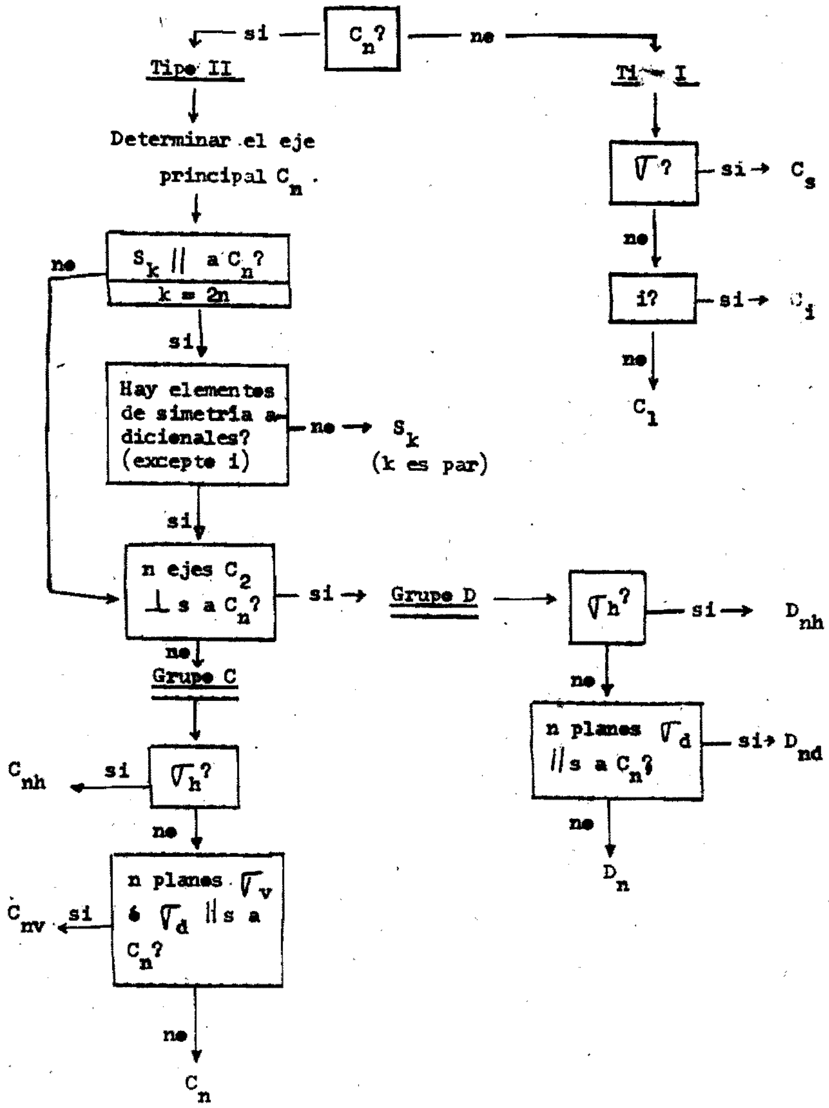
4.3) Identificación sistemática de las moléculas.-

Excepto en los casos de moléculas muy simples, el primer paso en la determinación de la estructura de una molécula es determinar a que grupo puntual de simetría pertenece. Esto se puede lograr de una manera relativamente fácil analizando los elementos de simetría de la molécula.

A continuación damos la "receta" para la identificación de cualquier molécula, sintetizada en un diagrama de bloques.

Como 1er paso, se determina si la molécula pertenece a alguno de los grupos especiales del tipo III (lineales o de alta simetría). Esto es relativamente fácil, y generalmente se hace obvio por simple inspección. Si la molécula pertenece al tipo III, se sigue el diagrama de la pág. 38. En el caso de los grupos de alta simetría hay que comprobar si la molécula tiene efectivamente todos los elementos de simetría, uno por uno, para evitar equivocaciones. Si no pertenece al grupo III, entonces el diagrama sigue según la pág. 39. En este diagrama se entiende por eje principal el de mayor orden. Si hay varios ejes de rotación del mismo orden, entonces se toma el que sea único de acuerdo a la estructura particular de la molécula, si lo hay. De no existir este, se toma cualquiera.

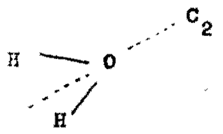

Tipo III?
no
si
Lineal?
si
no
Simetria tetraedrica?
si
T Th Td
C2C3 3σh 6σd
no
Simetria octaedrica?
si
O Oh
C4C3C2 σd σh
no
Simetria icosaedrica?
I : Ih
σ ⊥ al eje molecular?
si
no
D∞h
C∞v


Cn?
si
no
Tipo II
Tipo I
Determinar el eje principal Cn .
Sk || a Cn?
k = 2n
no
si
Hay elementos de simetria adicionales? (excepto i)
no
Sk
(k es par)
si
n ejes C2 ⊥s a Cn?
si
Grupo D
no
Grupo C
σh?
si
Cnh
no
n planos σv ó σd ||s a Cn?
si
Cnv
no
Cn
σh?
si
Dnh
no
n planos σd ||s a Cn?
si
Dnd
no
Dn
σ?
si
Cs
no
i?
si
Ci
no
C1

σ_v

4.4) Ejemplos de determinación de grupos puntuales.

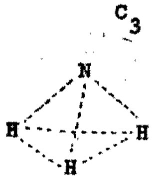
1.- H_2O.



No es del tipo III.
Hay un eje $C_2 \Rightarrow$ tipo II
El eje principal es el eje C_2
No posee $S_{2n} \parallel$ a C_n.
No posee $C_2 \perp$ a $C_n \Rightarrow$ es un grupo C.
No posee σ_h.
Tiene 2 planos σ_v, por lo tanto pertenece al grupo C_{2v}.

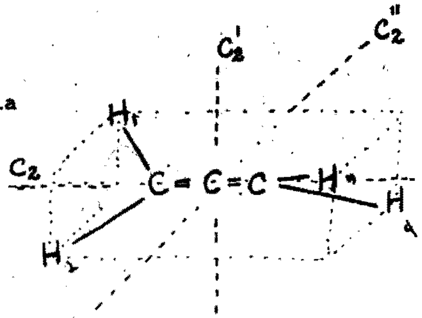
3

2.- NH_3.



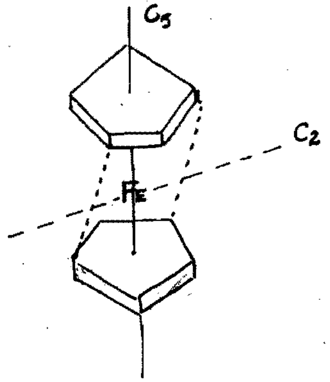
No es del tipo III. (No es tetraedrica, no hay ejes C_2,C_3).
Tiene eje $C_3 \Rightarrow$ tipo II.
El eje principal es el C_3.
No posee $S_{2n} \parallel$ a C_3.
No tiene $C_2 \perp$ a C_3.
No posee σ_h.
Tiene planos σ_v.(3 planos). El grupo es C_{3v}.

3.- $H_2C = C = CH_2$ (Aleno)



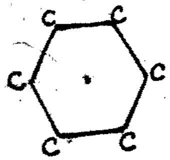
No es del tipo III.
Tiene un eje $C_2 \parallel$ al eje de la molécula
Tiene un eje S_4 paralelo al C_2
Hay elementos adicionales además de i.
(Planos de simetría σ_v).
Al examinar cuidadosamente se ve que hay dos ejes C_2 $\perp$s al C_2 principal, por tanto es un grupo D.
No tiene plano σ_h. Tiene dos planos que bisectan los ejes C_2 (σ_d), por tanto pertenece al grupo D_{2d}.

4.- Ferroceno. $(C_5H_5)_2Fe$.



No es del tipo III.
Tiene un eje C_5 (el de mayor n).
Tiene un eje S_{10} paralelo al C_5 (1/10 de vuelta + σ_h da una posición equivalente)
Hay elementos adicionales aparte de i.
Tiene 5 ejes C_2 $\perp$s a C_5, luego es un grupo D.
No tiene σ_h.
Tiene 5 planos σ_d, ubicados de forma que cada uno pasa por un vértice y el centro del lado contrario, bisectando un par de ejes C_2.
El grupo es D_{5d}.

5.- Benceno.



No lineal. No especial. (No grupo III)
Tiene un eje principal $C_6 \perp$ al plano de la molécula.
No tiene eje $S_{12} \parallel$ a C_6.
Tiene 6 ejes $C_2 \perp$ a C_6. Es alguno de los grupos D.
Tiene plano σ_h. Luego esta molecula pertenece al grupo D_{6h}.
También tiene 6 σ_v, que no son dihedricos, pues cada uno coincide con cada uno de los ejes C_2.

4.5) Clases de operaciones de simetría.

En el epígrafe 2.3 se vió que el complejo formado por todos los elementos de un grupo conjugados entre sí era una clase del grupo, por definición. También se vió que si H es una clase de G, entonces n = g/h; osea, que el orden de cada clase era un factor entero del grupo. Para ilustrar esto en el caso de los grupos puntuales, consideremos las clases del grupo C_{4v}:

$$C_{4v} \begin{cases} \text{Elementos: } E,\ C_4,\ \sigma_v. \\ \text{Operaciones: } E,\ C_4,\ C_2,\ C_4^3,\ 2\sigma_v,\ 2\sigma_d. \end{cases}$$

Los dos planos σ_d forman 45° con los σ_v.

Buscando las clases de este grupo obtenemos la siguiente tabla:

$$\text{Clases del grupo } C_{4v} \begin{cases} E \\ C_4,\ C_4^3 \\ C_2 \\ \sigma_v,\ \sigma_v' \\ \sigma_d,\ \sigma_d' \end{cases}$$

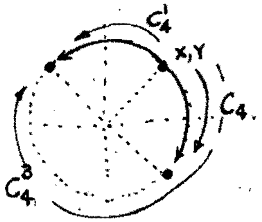
El elemento que efectúa la transformación de semejanza en cada caso es uno cualquiera de los elementos del grupo. El grupo es de orden 8, y cada clase cumple la condición de que su orden es un factor entero del orden del grupo. El siguiente lema ilustra el significado de una clase en un grupo puntual.

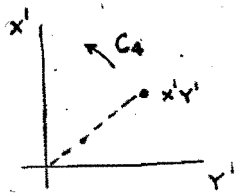
<u>Lema</u>.- En un grupo puntual, dos operaciones de simetría pertenecen a la misma clase cuando una puede ser reemplazada por la otra, estando esta última referida a un nuevo sistema de referencia, accesible por una operación de simetría del grupo.

Ejemplo: Analicemos la clase C_4, C_4^3 ; $C_4 \Rightarrow \phi = 2\pi/4 = \pi/2$

$C_4^3 \Rightarrow \phi = 3\pi/2$

Es fácil ver que C_4^3 tiene el mismo efecto que una rotación C_4 aplicada en sentido contrario, o sea, $C_4^3 = C_4'$. El primado indica que la rotación hay que tomarla en sentido contrario.





Consideremos ahora el sistema de referencia que se obtiene al intercambiar los ejes x e y: x' = y ; y'=x . Equivale a rotar el sistema un angulo alrededor de un eje C_2 que bisecte los ejes x e y. Referido a este nuevo sistema la rotación C_4 es contraria a las agujas del reloj. Es decir, C_4^3 y C_4 tienen el mismo efecto con tal que C_4 se tome referida a otro sistema de referencia (al cual se llega, en este caso, aplicando C_2). Por tanto, pertenecen a una misma clase en el grupo C_{4v}. En otro grupo no tienen por qué pertenecer a una misma clase, ya que el eje C_2 que transforma xy en x'y' no tiene por qué existir. (En este ej. un plano σ_v que bisecte los ejes también efectúa la transformación).

Debido a la equivalencia entre operaciones de simetría de una misma clase, se acostumbra designar las operaciones de simetría de los grupos con una notación más compacta, de la forma siguiente:

Inversión.- Una sola operación de inversión es posible por molécula. Ella sola forma una clase. Se designa por i.

Reflexiones.- Una reflexión σ_h es una clase por si misma, siempre. Los planos σ_v que pertenecen a una misma clase se designan por n σ_v. Si son dihedrices, por n σ_d.

Retaciones propias.- Se agrupan por clases según $C_n^m \underset{\text{equiv.}}{\longleftrightarrow} C^{n-m}$; excepto en los grupos C_n, que son cíclicos, abelianos. (En un grupo abeliano cada elemento es conjugado unicamente consigo mismo). Estos grupos se caracterizan porque cada operación C_n^m forma una clase por si misma. En los grupos de más alta simetría los ejes C_n se agrupan en clases de la siguiente forma:

Tomemos como ejemplo las rotaciones C_6^m

Notación anterior	Nueva notación
$C_6,\ C_6^5$	$2C_6$
$C_6^2,\ C_6^4 = C_3,\ C_3^2$	$2C_3$
$C_6^3, = C_2$	C_2

Como C_6 y C_6^5 son iguales si se toma uno en una dirección y el otro en la contraria, se designan ambos por C_6, y así sucesivamente.

Rotaciones impropias.- Exactamente igual que en las rotaciones propias, es decir,

$$S_n^m \underset{\text{equiv.}}{\longleftrightarrow} S_n^{n-m}$$

- • -

V.- TEORIA DE LAS REPRESENTACIONES.

5.1) Matrices.

En este epígrafe revisaremos algunos conceptos que se suponen conocidos, e introduciremos algunos adicionales.

Una matriz es un arreglo de números,

$$\underset{m \times n}{\hat{A}} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots\cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots\cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & \cdots\cdots & a_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & & a_{mn} \end{bmatrix}$$

Decimos que la matriz es m x n si tiene m filas (horizontales) y n columnas (verticales). El elemento genérico de la matriz $\hat{A}$ es el término a_{ij}, donde i indica la fila y j la columna.

Suma y resta de matrices.

$$\underset{m\times n}{\hat{A}} \pm \underset{m\times n}{\hat{B}} = \underset{m\times n}{\hat{C}} \Rightarrow c_{ij} = a_{ij} \pm b_{ij} \quad .$$

La suma de matrices es asociativa y conmutativa :

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$$

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

Producto de matrices.

$$\underset{m\times n}{\hat{A}} \; \underset{n\times p}{\hat{B}} = \underset{m\times p}{\hat{C}} \qquad c_{ij} = \sum_{h=1}^{n} a_{ih} b_{hj}$$

ejemplo:

$$\underset{3\times 2}{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 1 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}} \underset{2\times 3}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{bmatrix}} = \underset{3\times 3}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -2 & 2 & 3 \\ 0 & 4 & 2 \end{bmatrix}}$$

$$c_{13} = \sum_{h=1}^{2} a_{1h} b_{h3} = (1\times 1) + (0\times 1) = 1$$

Propiedades del producto:

Asociativo: $\hat{A}_{mxn}(\hat{B}_{nxp}\,\hat{C}_{pxq}) = (\hat{A}_{mxn}\,\hat{B}_{nxp})\hat{C}_{pxq}$

No conmutativo: $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ en general, (si no son cuadradas, el producto inverso ni siquiera puede formarse).

Cuando m=n se dice que la matriz es una matriz cuadrada, y se indica (nxn). Una matriz cuadrada es no singular si su determinante no es nulo, o sea, $|\hat{A}| \neq 0 \implies$ no singular. En lo que sigue, supondremos que todas las matrices son cuadradas, no singulares. El orden o dimensión de una matriz cuadrada será el número de elementos en cada fila o columna.

Matriz identidad (I).

Es aquella matriz tal que $\hat{A}\hat{I} = \hat{I}\hat{A} = \hat{A}$. Se demuestra fácilmente que en esta matriz todos los términos son cero excepto los de la diagonal principal, que son iguales a 1. El elemento genérico es la delta de Kronecker, δ_{ij}.

$$\hat{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

$$a_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ si } i=j \\ 0 \text{ si } i\neq j \end{cases} \qquad |\hat{I}| = 1$$

Matriz diagonal.

Es aquella cuyo elemento genérico viene dado por $a_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$. O sea, la matriz es semejante a $\hat{I}$, con los términos de la diagonal diferentes de 1.

Matriz diagonal en bloques.

Una matriz diagonal en bloques es una matriz cuadrada cuyos términos no nulos están arreglados en bloques a lo largo de la diagonal principal. Puede haber 2, 3 ó más bloques.

$$\hat{A}_{nxn} = \left[\begin{array}{c|c} \hat{A}_{1\,pxp} & 0 \\ \hline 0 & \hat{A}_{2\,rxr} \end{array}\right]$$

Por ejemplo:

$$\left[\begin{array}{cc|c|c} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

Se puede demostrar fácilmente que $|\hat{A}| = |\hat{A}_1|\,|\hat{A}_2|\,|\hat{A}_3|$

Una propiedad importante de las matrices diagonalizadas en bloque es que si dos de ellas están diagonalizadas de la misma forma, entonces su producto también lo está. Es decir, si

$$\hat{A} = \left[\begin{array}{c|c} \hat{A}_{1\,pxp} & 0 \\ \hline 0 & \hat{A}_{2\,qxq} \end{array}\right] \qquad \hat{B} = \left[\begin{array}{c|c} \hat{B}_{1\,pxp} & 0 \\ \hline 0 & \hat{B}_{2\,qxq} \end{array}\right]$$

se puede demostrar que la matriz $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ tendrá la misma forma, es decir:

$$\left[\begin{array}{c|c} \hat{C}_{1\,pxp} & 0 \\ \hline 0 & \hat{C}_{2\,qxq} \end{array}\right]$$

donde, además, $\hat{C}_1 = \hat{A}_1\hat{B}_1$; $\hat{C}_2 = \hat{A}_2\hat{B}_2$. Las matrices diagonalizadas en bloque se multiplican bloque a bloque.

Matriz inversa.

La matriz inversa de $\hat{A}$ es aquella matriz, designada por $\hat{A}^{-1}$, tal que $\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}$. Se demuestra que el elemento genérico de la matriz $\hat{A}$ viene dado por

$$a^{-1}_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} M_{ij}}{|\hat{A}|}$$

donde M_{ij} es el menor del determinante que se obtiene al eliminar de $\hat{A}$ la fila i y la columna j.

Matrices conjugadas.

Dos matrices $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son conjugadas si existe alguna otra matriz $\hat{Q}$ tal que $\hat{B} = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q}$. También se dice que están relacionadas por una transformación de semejanza. Es facil ver que si $\hat{B} = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q}$, entonces $\hat{A} = \hat{Q}^{-1}\hat{B}\hat{Q}$.

5.2) Caracter o traza de una matriz.

Por definición, el carácter de una matriz es la suma de los elementos de la diagonal principal. Se designa por χ. Para una matriz $\hat{A}_{n\times n}$:

$$\chi_A = \sum_{j=1}^{n} a_{jj}$$

Propiedad I.- Si $\hat{C}=\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{D} = \hat{B}\hat{A}$, entonces $\hat{C}$ y $\hat{D}$ tienen el mismo carácter.

$$\chi_C = \sum_{i=1}^{n} c_{jj} = \sum_{j=1}^{n}\sum_{h=1}^{n} a_{jh}b_{hj}$$

$$\chi_D = \sum_{i=1}^{n} d_{jj} = \sum_{j=1}^{n}\sum_{h=1}^{n} b_{jh}a_{hj}$$

$$\chi_D = \sum_{h}\sum_{j} b_{hj}a_{jh} = \sum_{h}\sum_{j} a_{jh}b_{hj} = \sum_{j}\sum_{h} a_{jh}b_{hj} = \chi_C$$

Propiedad II.- Si dos matrices son conjugadas tienen el mismo caracter.

Sea $\hat{B} = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q}$;

$$\begin{aligned}\chi \text{de } \hat{B} = \chi \text{ de } \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q} &= \chi \text{de } (\hat{Q}^{-1}\hat{A})\hat{Q} \\ &= \chi \text{de } \hat{Q}(\hat{Q}^{-1}\hat{A}) \quad \text{, por la propiedad I} \\ &= \chi \text{de } (\hat{Q}\hat{Q}^{-1})\hat{A} \\ &= \chi \text{de } \hat{A} \text{ ; ya que } \hat{Q}\hat{Q}^{-1} = \hat{I} .\end{aligned}$$

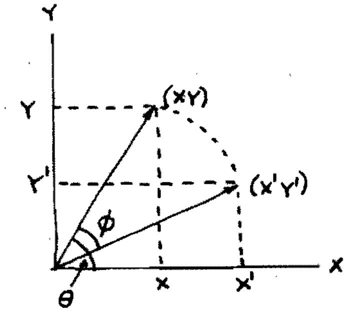
5.3) Operaciones de simetría en notación matricial.

Es posible representar con matrices las diversas operaciones de simetría que hemos considerado en capítulos anteriores. Pasemos a demostrarlo.

Rotaciones (C_n).

Al rotar un angulo ϕ el vector de posición que representa el punto (xy) gira un angulo ϕ, obteniendose un nuevo vector de posición $\overline{r}'$ tal que $\overline{r}' = \overline{r}$.

$$x' = r'\cos(\theta - \phi)$$
$$y' = r'\text{sen}(\theta - \phi)$$
$$r' = r$$



$$x' = r(\cos\theta\cos\phi + \text{sen}\,\theta\,\text{sen}\phi)$$
$$y' = r(\text{sen}\,\theta\cos\phi - \cos\theta\,\text{sen}\phi)$$

$\text{sen}\,\theta = y/r$; $\cos\theta = x/r$

y sustituyendo convenientemente se encuentra el par de ecuaciones de transformación de coordenadas:

$$x' = x\cos\phi + y\text{sen}\phi$$
$$y' = -x\text{sen}\phi + y\cos\phi \quad .$$

Este par de ecuaciones se puede expresar en notación matricial de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

Identificando a ϕ de acuerdo a la expresión $\phi = m(2\pi/n)$ esta matriz representa entonces al operador C_n^m .

$$\hat{C}_n^m = \begin{bmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{bmatrix}$$

y, en notación abreviada, $\overline{r}' = \hat{C}_n^m\,\overline{r}$.

Si la rotación es en sentido contrario, se demuestra facilmente que la matriz de la trnasformación es la traspuesta a la dada.

Hemos planteado la rotación considerando solamente dos dimensiones. Si se considera el eje z, la 3ra. ecuación de trasnformación sería z'=z; o sea:

$$x' = \cos\phi.x + \text{sen}\phi.y + 0.z$$
$$y' = -\text{sen}\phi.x + \cos\phi.y + 0.z$$
$$z' = \quad 0.x + \quad 0.y + 1.z$$

y la matriz quedaría

$$\hat{C}_n^m = \begin{bmatrix} \cos\phi & \operatorname{sen}\phi & 0 \\ -\operatorname{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Para rotaciones alrededor de otro eje se obtienen matrices análogas.

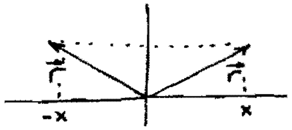
Reflexiones.(σ)

Por simple inspección se ve que para una reflexión en un plano que contiene los ejes yz,

$x' = -x$

$y' = y$

$z' = z$



Es decir:

$$\begin{aligned} x' &= -1.x + 0.y + 0.z \\ y' &= 0.x + 1.y + 0.z \\ z' &= 0.x + 0.y + 1.z \end{aligned} \qquad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

y la matriz de la transformación viene dada por

$$\hat{\sigma} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

y en forma compacta, $\bar{r}' = \hat{\sigma}\,\bar{r}$. Una reflexión a través del plano xy se representará por

$$\hat{\sigma}_{xy} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \text{etc. (varía z)}$$

Inversión (i).

La operación de inversión es tal que $i\bar{r} = -\bar{r}$; o sea, $\bar{r}' = -\bar{r}$

$$\begin{aligned} x' &= -1.x + 0.y + 0.z \\ y' &= 0.x - 1.y + 0.z \\ z' &= 0.x + 0.y - 1.z \end{aligned} \qquad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

es decir, para la inversión tenemos

$$\hat{i} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Elemento unitario (E).

El elemento unitario es tal que $\bar{r}' = E\bar{r} = \bar{r}$

$$\begin{aligned} x' &= 1.x + 0.y + 0.z \\ y' &= 0.x + 1.y + 0.z \\ z' &= 0.x + 0.y + 1.z \end{aligned} \qquad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Por lo tanto:

$$\hat{E} = \hat{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} ,$$

el elemento unitario es la matriz identidad.

Rotaciones impropias (S_n).

Considerando la rotación en el plano xy ya analizada, y la reflexión en el mismo plano posterior a la rotación, y teniendo en cuenta que la z no se mezcla ni con x ni con y en las ecuaciones de transformación;

$$\begin{aligned} x' &= \cos\phi.x + \operatorname{sen}\phi.y + 0.z \\ y' &= -\operatorname{sen}\phi.x + \cos\phi.y + 0.z \\ z' &= 0.x + 0.y - 1.z \end{aligned} \qquad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \cos\phi & \operatorname{sen}\phi & 0 \\ -\operatorname{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}}_{S_n} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Se comprueba facilmente que la relación $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ se cumple en las matrices al igual que en los operadores:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}}_{\hat{\sigma}_h} \underbrace{\begin{bmatrix} \cos\phi & \operatorname{sen}\phi & 0 \\ -\operatorname{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\hat{C}_n} = \underbrace{\begin{bmatrix} \cos\phi & \operatorname{sen}\phi & 0 \\ -\operatorname{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}}_{\hat{S}_n}$$

(son matrices diagonalizadas en bloques). Además las matrices $\hat{C}_n$ y $\hat{\sigma}_h$ conmutan, evidentemente, al igual que los operadores.

5.4) Representación matricial.

Cualquier conjunto de elementos capaz de representar las operaciones de simetría de un determinado grupo puntual es una representación del mismo. Hemos demostrado que todas las operaciones de simetría pueden representarse como matrices cuadradas de orden 3, referidas a un sistema de coordenadas cartesianas con vectores unitarios $\bar{i}$, $\bar{j}$, $\bar{k}$.

Para demostrar que el conjunto de matrices asociado a las operaciones de simetría de un determinado grupo puntual es efectivamente una representación del grupo, hay que demostrar que ese conjunto es un grupo isomorfo con el considerado. Es decir, hay que demostrar,

a) Que el conjunto de matrices cumple los postulados de grupo.

b) Que tiene la misma tabla de multiplicar que el grupo puntual considerado.

Analizaremos ambas exigencias valiendonos de un caso particular, el del grupo C_{2h}. (En realidad, la exigencia b) $\Rightarrow$ la a), pero para mayor ilustración, analizaremos las dos conjuntamente).

Para el grupo C_{2h}:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
E	E	C_2	i	σ_h
C_2	C_2	E	σ_h	i
i	i	σ_h	E	C_2
σ_h	σ_h	i	C_2	E

$$\hat{C}_2 = \begin{bmatrix} \cos\pi & \operatorname{sen}\pi & 0 \\ -\operatorname{sen}\pi & \cos\pi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (\phi = 2\pi/n = \pi)$$

y, por ej.,

$$\hat{i}\hat{C}_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{\sigma}_h$$

que concuerda con el resultado de la tabla. De la misma forma se puede demostrar para el resto de las operaciones. Tomaremos como un hecho cierto que esto se cumple en todos los casos. Además, de paso se demuestra que el conjunto de matrices es cerrado. En cuanto a los otros postulados de grupo:

II.- Asociatividad. (El producto de matrices cuadradas lo cumple)

III.- $\exists$ elemento unitario (la matriz I).

IV.- Todo elemento tiene su inverso que pertenece al grupo. Esto se comprueba facilmente en el ejemplo considerado:

$\hat{C}_2\hat{C}_2 = \hat{I}$; $\hat{i}\hat{i} = \hat{I}$; $\hat{\sigma}_h\hat{\sigma}_h = \hat{I}$. Es decir, los inversos de los elementos son los propios elementos.

En resumen, el conjunto de matrices que representan las operaciones del grupo C_{2h} forman un grupo isomorfo con C_{2h}, y son efectivamente una representación matricial de C_{2h}. De la misma forma se puede demostrar que para cualquier otro grupo la representación matricial de los operadores es una representación del grupo, y así lo consideraremos de ahora en adelante.

Para obtener estas representaciones hemos considerado como base un vector unitario $\hat{i}$, $\hat{j}$, $\hat{k}$ en tres dimensiones. Se podría tomar otro grupo de vectores como base, y siempre sería posible hallar otra representación del mismo grupo. En general, existe un número ilimitado de representaciones para cada grupo. Sin embargo, para cada grupo, solamente es de interés conocer un número limitado de representaciones. Veremos esto a continuación.

5.5) Representaciones reducibles e irreducibles.

Teorema.- Sea $\hat{I}$, $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ... un conjunto de matrices nxn que forman una

representación de un grupo puntual. Sea $\hat{Q}$ otra matriz cualquiera nxn, no singular. El conjunto de matrices que se obtiene aplicando la transformación de semejanza con la matriz $\hat{Q}$ a la representación dada es también una representación del grupo. Es decir, si $\hat{A}' = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q}$; $\hat{B}' = \hat{Q}^{-1}\hat{B}\hat{Q}$; etc., entonces el conjunto $\hat{A}'$, $\hat{B}'$, $\hat{C}'$, ...etc. es también una representación del grupo.

Demostración:

Supongamos $\hat{A}\hat{B} = \hat{C}$

$$\hat{A}'\hat{B}' = (\hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q})(\hat{Q}^{-1}\hat{B}\hat{Q}) = \hat{Q}^{-1}\hat{A}(\hat{Q}\hat{Q}^{-1})\hat{B}\hat{Q} = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{B}\hat{Q} = \hat{Q}^{-1}\hat{C}\hat{Q} = \hat{C}'$$

y cualquier producto $\hat{A}\hat{B}$ tendrá su homólogo en el grupo primado. Es evidente que ambos grupos tendrán la misma tabla de multiplicar si se hace corresponder a cada elemento su semejante. Por tanto son grupos isomorfos y se cumple el teorema.

– o –

Consideremos la representación de un grupo puntual $\hat{I}$, $\hat{A}$, $\hat{B}$, ... etc. y supongamos que al efectual la transformación de semejanza se obtiene una matriz diagonal en bloques, es decir

$$\hat{A}' = \hat{Q}^{-1}\hat{A}\hat{Q} = \left[\begin{array}{c|c|c} \hat{A}'_1 & & \\ \hline & \hat{A}'_2 & \\ \hline & & \hat{A}'_3 \end{array}\right]$$

y que un resultado similar se obtiene para las demás matrices del conjunto. Entonces, debido a la propiedad de que estas matrices se multiplican en bloque, y según el teorema anterior,

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{C} \Rightarrow \hat{A}'\hat{B}' = \hat{C}' \qquad \begin{array}{l} \hat{A}'_1\hat{B}'_1 = \hat{C}_1 \\ \hat{A}'_2\hat{B}'_2 = \hat{C}'_2 \\ \hat{A}'_3\hat{B}'_3 = \hat{C}'_3 \end{array}$$

Es facil ver que cualquiera de los conjuntos de matrices $\hat{A}'_k$, $\hat{B}'_k$, $\hat{C}'_k$... etc. es también una representación del grupo. A cada elemento $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ... le corresponde un elemento $\hat{A}'_k$, $\hat{B}'_k$, $\hat{C}'_k$ ......, y además

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{C} \Rightarrow \hat{A}_k\hat{B}_k = \hat{C}_k \ .$$

El conjunto $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ... y el $\hat{A}_k$, $\hat{B}_k$, $\hat{C}_k$, ... tienen la misma tabla de multiplicar (son isomorfos) y por tanto este ultimo es también una representación del grupo.

Si es posible encontrar la matriz $\hat{Q}$ que lleve a cabo la transformación aquí descrita al ser aplicada a una representación ($\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ...) decimos que la representación es reducible. Si no es posible encontrar la matriz $\hat{Q}$ que efectue la transformación se dice entonces que la representación es irreducible.

Los conjuntos de matrices generalmente se designan por Γ . Si

$$\Gamma = \left[\begin{array}{c|c|c} \Gamma_1 & & \\ \hline & \Gamma_2 & \\ \hline & & \Gamma_3 \end{array}\right]$$

esto se expresa generalmente como una <u>suma directa</u> $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$.

ejemplo: Consideremos el grupo C_{3v}

$$C_{3v} \left\{ \begin{array}{l} E \\ 2C_3 \\ 3\sigma_v \end{array} \right. \qquad \text{(elementos agrupados en clases)}$$

Para la representación matricial, tomando la terna i, j, k como base,

$$\hat{I} = \left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right] \qquad \hat{C}_3 = \left[\begin{array}{cc|c} \cos 2\ \ /3 & -\mathrm{sen}\, 2\pi/3 & 0 \\ \mathrm{sen}\, 2\ \ /3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right] \qquad \hat{\sigma}_v = \left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

Esta representación se puede descomponer en dos representaciones:

$$\Gamma_{xy} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad ; \quad \begin{bmatrix} \cos 2\pi/3 & -\operatorname{sen} 2\pi/3 \\ \operatorname{sen} 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 \end{bmatrix} \quad ; \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_z = [1] \quad ; \quad [1] \quad ; \quad [1]$$

y esto se expresa como $\Gamma = \Gamma_{xy} + \Gamma_z$.

De todas las posibles representaciones de un grupo, las más importantes son las irreducibles; y no las representaciones en sí, sino los caracteres de estas representaciones. Estas serán utilizadas más adelante en problemas relacionados con la dinámica molecular y la teoría de la valencia. En el epígrafe siguiente mostraremos de que forma se representan los grupos en base a los caracteres de las representaciones irreducibles.

5.6) Propiedades de los caracteres de las representaciones.

Supongamos que un grupo tiene varias representaciones irreducibles i, j, k, etc. Designaremos por $\Gamma_i(R)$ a la matriz de la representación irreducible i que corresponde a la operación de simetría R. Si el grupo es de orden g, la representación contará con g matrices cuadradas, correspondientes a las operaciones R_1, R_2, ...R_g. El orden o dimensión de cada matriz se designará por L_i. A continuación se dá sin demostración un teorema que es fundamental para analizar las propiedades de los caracteres de las representaciones.

<u>Teorema.</u>- Sea $\Gamma_i(R)_{mn}$ el elemento genérico de la matriz $\Gamma_i(R)$ correspondiente a la i-ésima representación irreducible de un grupo puntual de orden g, siendo L_i la dimensión de la matriz. Consideremos el vector de dimensión g que tiene por coeficientes los elementos genéricos $\Gamma_i(R)_{mn}$ correspondientes a cada operación R del grupo:

$$\left\{ \Gamma_i(R_1)_{mn};\ \Gamma_i(R_2)_{mn};\ \Gamma_i(R_3)_{mn};\ .\ .\ .\ .\ .\ \Gamma_i(R_g)_{mn} \right\}$$

entonces se cumple que:

I.- $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\, \Gamma_j(R)_{m'n'} = 0$ si $i \neq j$ (aunque $m=m'$, $n=n'$, idem (si se cumple la igualdad

Es decir, vectores originados por elementos genéricos correspondientes en diferentes representaciones son ortogonales.

II.- $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\, \Gamma_i(R)_{m'n'} = 0$ si $m \neq m'$ o $n \neq n'$

Es decir, vectores originados por elementos genéricos diferentes de una misma representación también son ortogonales.

III.- $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\, \Gamma_i(R)_{mn} = g/L_i$

El módulo del vector es igual a g/L_i.

Estos resultados pueden incluirse en una sola expresión:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\, \Gamma_j(R)_{m'n'} = g/\sqrt{L_i L_j}\ \delta_{ij}\, \delta_{mm'}\, \delta_{nn'}$$

Analicemos ahora, en base a este teorema, algunas propiedades importantes de los caracteres de las representaciones.

Propiedad I.- La suma de los cuadrados de las dimensiones de todas las representaciones irreducibles de un grupo es igual al orden del grupo, o sea,

$$L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + L_4^2 + \ldots\ldots\ldots = g$$

Demostración:

Según el teorema, los vectores $\Gamma_i(R_1)_{mn}$, $\Gamma_i(R_2)_{mn}$, ... $\Gamma_i(R_g)_{mn}$ son de dimensión g. (Tienen g componentes, por tanto se encuentran en un espacio de dimensión g).

Matriz de orden $L_i \Longrightarrow L_i^2$ elementos genéricos $\Longrightarrow$ se pueden construir

L_i^2 vectores de dimensión g por cada representación i. El teorema básico exige que el total de vectores $L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + \ldots\ldots$ sean ortogonales. Como el espacio es de dimensión g no puede haber más de g vectores ortogonales (L.I.)

Por tanto, $L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + \ldots\ldots\ldots \leq g$

La expresión correcta es con el signo = (para demostrar la propiedad), pero es muy complicada su demostración, y la obviaremos.

Corolario.- Para la matriz identidad de dimensión L_i

$$\chi_i(E) = L_i$$

por tanto, de acuerdo a esta propiedad:

$$\sum_i (\chi_i(E))^2 = \sum L_i^2 = g$$

ejemplo:

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

$$L_i = 3$$
$$\chi_i = 3$$

(Esto en realidad es una forma equivalente de escribir la propiedad I.)

Propiedad II.- La suma de los cuadrados de los caracteres de cualquier representación irreducible es igual al orden del grupo. Es decir

$$\sum_R (\chi_i(R))^2 = g$$

Demostración: Por el teorema básico:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_i(R)_{m'm'} = g/L_i \delta_{mm'}$$

(MM y m'm' ⇒ elementos de la diag.)

Sumando sobre m y m' desde 1 hasta L_i (# de elementos en la diagonal)

$$\sum_m \sum_{m'} \sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_i(R)_{m'm'} = \sum_m \sum_{m'} g/L_i \cdot \delta_{mm'}$$

$$\sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_{m'} \Gamma_i(R)_{m'm'} \right] = \sum_m g/L_i$$

$$\sum_R \chi_i(R) \cdot \chi_i(R) = \frac{g}{\cancel{L_i}} \cancel{L_i}$$

$$\sum_R (\chi_i(R))^2 = g$$

Propiedad III.- Los vectores cuyos componentes son los caracteres de dos representaciones diferentes son ortogonales, Es decir

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

($I = j \Rightarrow$ propiedad 3 del teorema)

Demostración:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = \sum_R \left\{ \sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_{m'} \Gamma_j(R)_{m'm'} \right\}$$

$$= \sum_m \sum_{m'} \frac{g}{\sqrt{L_i L_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \quad \text{(teorema básico)}$$

$$= \delta_{ij} \sum_m \sum_{m'} \frac{g}{\sqrt{L_i L_j}} \delta_{mm'} = 0,$$

ya que $i \neq j$; independientemente del resto de la expresión.

Propiedad IV.- En una representación cualquiera las matrices que representan operaciones de una misma clase tienen el mismo carácter.

Demostración:

Elementos de una clase ⇒ conjugados entre si ⇒ las matrices de una misma clase con matrices conjugadas (grupos isomorfos), y como las matrices conjugadas tienen el mismo caracter (5.2), la propiedad se cumple.

Propiedad V.- El número de representaciones irreducibles de un grupo es igual al número de clases en el grupo.

No daremos la demostración completa de esta propiedad. Demostraremos tan solo que el número de clases en el grupo establece un límite superior para el número de representaciones irreducibles.

Demostración.

Combinando las propiedades II y III; $$\sum_R \chi_i(R)\,\chi_j(R) = g\,\delta_{ij}$$

Llamando C_p al # de elementos en la clase p, y como todas las matrices de una misma clase tienen el mismo caracter, esta suma puede agruparse en clases. Suponiendo que hay k clases:

$$\sum_{p=1}^{k}\left\{\chi_i(R_p)\,\chi_j(R_p)\right\} C_p = g\,\delta_{ij} \qquad (1)$$

$R_p \Rightarrow$ operación perteneciente a la clase p. La expresión anterior puede escribirse como

$$\sum_{p=1}^{k} (C_p^{1/2}\chi_i(R_p))(C_p^{1/2}\chi_j(R_p)) = g\,\delta_{ij} \qquad (2)$$

y esto significa que el conjunto de las k cantidades $(C_p^{\frac{1}{2}}\chi_i(R_p))$ forma un vector de dimensión k, ortogonal a cualquiera de otra representación ($i \neq j \Rightarrow 0$). El vector es de dimensión k $\Rightarrow$ a lo más podrá haber k vectores perpendiculares, es decir, k índices i, j, ...etc, es decir, k representaciones diferentes, ya que i,j,...etc. eran los índices asignados a cada representación. Por tanto, no puede haber más de k (# de clases) representaciones irreducibles.

5.7) Tablas de caracteres.

En las tablas de caracteres se tabulan los caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo puntual dado. Su importancia radica en que serán utilizadas más tarde en problemas relacionados a la determinación de estructuras moleculares.

Ilustraremos la forma en que se construyen tomando como ej. el grupo C_{3v}. Es un grupo de orden 6, y tiene 3 clases:

$$C_{3v}\left\{\begin{array}{l} E \\ 2C_3 \\ 3\sigma_v \end{array}\right.$$

1.- La propiedad V $\Rightarrow$ que solo hay 3 representaciones irreducibles.

2.- La propiedad I $\Rightarrow$ que $L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = 6$ (g=6) **

3.- Supongamos que la 1ra. representación es de dimensión 1. Como las matrices que representan operaciones de una misma clase tienen el mismo caracter (propiedad IV) y este grupo tiene 3 clases, solo hay que considerar tres caracteres diferentes, uno por clase. Según la ec. 1 de la propiedad V, con i=j; k=3; g=6:

$$\sum_{p=1}^{3} C_p(\chi_1(R_p))^2 = 6$$

o sea: $\chi_1^2(1) + 2\chi_1^2(2) + 3\chi_1^2(3) = 6$.

La única solución posible es $\chi_1(R) = \pm 1$. Es decir, los caracteres de la 1ra. representación son +1 ó -1.

4.- La única posibilidad para una representación de E de dimensión 1 es $[1]$; por tanto $\chi_1(E) = 1$; y podemos irlo representando:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1		

Los caracteres correspondientes a C_3 y σ_v pueden ser +1 ó -1. Tomaremos por conveniencia que ambos son +1. Esto quedará justificado si más adelante no contradice las propiedades de los caracteres de las restantes representaciones. En general, en cualquier grupo siempre hay una representación unidimensional con caracteres iguales a +1.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

** VER PÁG 70

P

5.- Para obtener Γ_2 consideremos la propiedad III:

$$\sum_R \chi_1(R)\,\chi_2(R) = 0 \qquad (R=6)$$

Es fácil ver que debe haber tres matrices Γ_2 con $\chi_2 = +1$, y tres con $\chi_2 = -1$, para que al multiplicar por los caracteres de Γ_1 se obtenga cero en la sumatoria

$$\chi_1(E)\,\chi_2(E) + 2\chi_1(C_3)\,\chi_2(C_3) + 3\,\chi_1(\sigma_v)\,\chi_2(\sigma_v) = 0$$

Como $\chi_2(E) = 1$ necesariamente, la única posibilidad de que esto se cumpla es que $\chi_2(C_3) = 1$; $\chi_2(\sigma_v) = -1$, o sea

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1

6.- La 3ra. representación Γ_3 tiene que ser de dimensión 2. Por tanto $\chi_3(E) = 2$. Por otra parte, según la propiedad III:

$$\sum_R \chi_1(R)\,\chi_3(R) = 0 = 1.2 + 2(1.\chi_3(C_3)) + 3(1.\chi_3(\sigma_v))$$

$$\sum_R \chi_2(R)\,\chi_3(R) = 0 = 1.2 + 2(1.\chi_3(C_3)) + 3(-1.\chi_3(\sigma_v))$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones:

$$\chi_3(C_3) = -1$$
$$\chi_3(\sigma_v) = 0$$

y por tanto:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Los valores obtenidos para Γ_3 se pueden chequear utilizando la propiedad II;

$$\sum_R (\chi_i(R))^2 = g$$

Efectivamente: $2^2 + 2(-1)^2 + 0^2.3 = 6 \qquad (g=6)$

Existen tablas de caracteres donde vienen tabulados los caracteres de las representaciones irreducibles para todos los grupos puntuales. Se utilizan para establecer comparaciones con cualquier representación reducible.

5.8) Reducción de representaciones.

Supongamos que deseamos saber si una representación dada es o no reducible. De acuerdo a la definición, será reducible si existe la matriz $\hat{Q}$ tal que su transformación de semejanza proporciona una matriz diagonal en bloques, etc. Sin embargo, no hace falta buscar la matriz $\hat{Q}$ para lograr conocer si una representación es o no reducible. Esto se logra utilizando las tablas de caracteres, y las propiedades de las matrices conjugadas.

Es conocido que el caracter de una matriz no varía bajo una transformación de semejanza (5.2). Sea $\chi(R)$ el caracter de la matriz correspondiente a la operación R de una representación reducible dada. Sea $\chi_j' = \chi_j'(R)$ el caracter de cada bloque irreducible en la matriz diagonalizada en bloques. Entonces

$$\chi(R) = \sum_J \chi_j'(R)$$

Supongamos además que el bloque j se repite a_j veces. Entonces la expresión anterior puede ponerse como

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j^!(R)$$

donde j suma ahora para bloques diferentes únicamente. Multiplicando por $\chi_i(R)$ y sumando todas las operaciones:

$$\sum_R \chi_i(R)\chi(R) = \sum_R \sum_j a_j \chi_j(R)\chi_i(R) = \sum_j \sum_R a_j \chi_j(R)\chi_i(R)$$

pero según las propiedades 2 y 3 del epígrafe anterior:

$$\sum_R \chi_i(R)\,\chi_j(R) = g\,\delta_{ij} \quad ; \text{ entonces}$$

$$\sum_R \chi_i(R)\chi(R) = \sum_j a_j \sum_R \chi_j(R)\chi_i(R) = \sum_j a_j g\,\delta_{ij}$$

$$\sum_R \chi_i(R)\chi(R) = g a_i$$

$$a_i = 1/g \sum_R \chi_i(R)\chi(R)$$

y es posible encontrar cuantas veces se repite la representación irreducible i en la representación reducible dada. Veamos un ejemplo: Consideremos dos representaciones redubibles Γ_a y Γ_b del grupo C_{3v}, cuyas matrices tienen caracteres 5, 2, -1 y 7, 1, -3; o sea

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_a	5	2	-1
Γ_b	7	1	-3

Utilizando la expresión obtenida para a_i en la pág. anterior junto con la tabla de representaciones irreducibles de C_{3v}:

$$a_1 = 1/6(1.5 + 2(1.2) + 3(1.(-1))) = 1/6(5 + 4 - 3) = 1$$

$$a_2 = 1/6(1.5 + 2(1.2) + 3((-1)(-1))) = 1/6(5 + 4 + 3) = 2$$

$$a_3 = 1/6(2.5 + 2(-1.2) + 3(0.-1)) = 1/6(10 - 4) = 1$$

Luego, la representación reducible Γ_a se puede expresar como

$$\Gamma_a = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3$$

Se comprueba facilmente que para cada operación se cumple la relación

$$\chi(R) = \sum_j \chi_j(R)$$

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0
Γ_a	5	2	-1

En casos sencillos, a veces no es necesario hacer este análisis, sino que basta buscar un arreglo de las representaciones irreducibles de forma que al sumar por columnas el resultado deseado. (Hacer de ejercicio Γ_b).

5.9) Caracteres complejos. Notación. Tablas.

En algunos grupos existen representaciones que tienen caracteres imaginarios o complejos. Todos pueden representarse utilizando el fasor

$$\epsilon = e^{i2\pi/n}$$

que representa un vector unitario en el plano complejo.

$e^{i\phi} = \cos\phi + i\,\mathrm{sen}\,\phi$ representa un giro ϕ. De la misma forma, $e^{im\phi} = \cos(m\phi) + i\,\mathrm{sen}(m\phi)$ representa la rotación de un angulo $m\phi$ (o uno ϕ m veces). Una rotación C_n^m puede entonces representarse por:

$$\epsilon_n^m = e^{im2\pi/n} = \cos(m2\pi/n) + i\,\mathrm{sen}(m2\pi/n)$$

$m = n \Rightarrow \epsilon_n^n = 1$

$m = 0 \Rightarrow \epsilon_n^0 = 1$

$m = n/2 \Rightarrow \epsilon_n^{n/2} = \cos\pi + i\,\mathrm{sen}\,\pi = -1$

$m = n/4 \Rightarrow \epsilon_n^{n/4} = \cos\pi/2 + i\,\mathrm{sen}\,\pi/2 = i$

Si $m > n/2$ se demuestra facilmente que $\epsilon_n^m = \epsilon_n^{(n-m)\,*}$

Cuando ocurren representaciones con caracteres complejos, siempre ocurren en pares. Por ej, en el grupo C_3

E	C_3	C_3^2
1	1	1
1	ϵ	ϵ^*
1	ϵ^*	ϵ

$$\epsilon = e^{i2\pi/3}$$

Cada miembro es conjugado del correspondiente en la otra representación. Las tablas de caracteres, además de tabular los caracteres de las representaciones irreducibles, proporcionan información adicional. A titulo de ejemplo mostramos la tabla completa de caracteres del grupo C_{3v}.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)(xz,yz)$
I		II		III	IV

Area I.

1.- A $\Rightarrow$ representación unidimensional simétrica ($\chi(C_n) = 1$)

B $\Rightarrow$ representación unidimensional antisimétrica ($\chi(C_n) = -1$)

Los índices 1 y 2 se utilizan en A y B para indicar, en caso que haya un eje $C_2 \perp$ al C_n, si $\chi(C_2) = 1$ ó $\chi(C_2) = -1$, respectivamente. (O sea, para indicar si la representación es simétrica o antisimétrica respecto al eje $C_2 \perp$). En caso que no haya eje C_2, entonces indica el signo del caracter de σ_v ($\chi(\sigma_v)$).

2.- $\underline{E}$ $\Rightarrow$ representación bidimensional.

T ó F $\Rightarrow$ representación tridimensional.

3.- En todos los casos una letra primada indica que la representación es simetrica respecto a σ_h. Dos primas indican antisimetría.

Area II.

Contiene los caracteres de las representaciones irreducibles, que ya han sido analizados anteriormente.

Area III.

En esta area aparece la base de las correspondientes representaciones. x, y, z, representan coordenadas, y R_x, R_y, R_z rotaciones alrededor de los ejes indicados en los subindices. En esta parte de la tabla para cualquier grupo siempre apareceran estos seis símbolos. Para ilustrar su significado, consideremos la representaciónde este grupo que ya fué obtenida por nosotros en un epigrafe anterior:

$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\begin{bmatrix}\cos 2\pi/3 & -\mathrm{sen}\,2\pi/3 & 0\\ \mathrm{sen}\,2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0\\ 0&0&1\end{bmatrix}\qquad\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\hat{E}\qquad\qquad\qquad\hat{C}_3\qquad\qquad\qquad\hat{\sigma}_v$$

Como son matrices diagonales en bloque, se obtienen directamente dos representaciones:

$$\Gamma_{xy}:\quad\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\qquad\begin{bmatrix}\cos 2\pi/3 & -\mathrm{sen}\,2\pi/3\\ \mathrm{sen}\,2\pi/3 & \cos 2\pi/3\end{bmatrix}\qquad\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$$

$$\Gamma_z\quad[1]\qquad\qquad[1]\qquad\qquad[1]$$

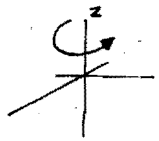
La 1ra. representación transformaba las coordenadas (xy) al tomar como base el sistema (XYZ); la segunda transformaba a z. Por tanto, z es la base para la representación $\Gamma_2 = A_1$ (según la tabla) y se indica así en la región III. También se acostumbra decir que "z se transforma según A_1"

Los caracteres de Γ_{xy} son: $\chi(E) = 2$; $\chi(C_3) = 2\cos(120^\circ) = -2\mathrm{sen}(30^\circ) = -1$, $\chi(\sigma_v) = 0$. (O sea, son los caracteres de la representación E).

Es decir, $\Gamma_{xy} = \underline{E}$ y por tanto x e y se transforman conjuntamente según la representación $\underline{E}$ (forman la base de la representación $\underline{E}$).

No discutiremos el significado de $R_xR_yR_z$ como base. Se puede obtener una idea de su significado de la manera siguiente:

Supongamos que una rotación alrededor del eje z se designa según el gráfico. Esta flecha curveada que indica la rotación no se altera bajo la operación E, ni tampoco bajo C_3. Al aplicar σ_v su sentido de rotación se invierte. Por tanto, esta rotación se puede considerar una base para la representación de caracteres 1, 1, -1. Es decir, R_z se transforma según A_2. De igual forma R_x y R_y se transforman conjuntamente según E.



Area IV.-

En esta area se relacionan todos los productos binarios de coordenadas y las sumas $x^2 + y^2$; $x^2 - y^2$, de acuerdo a la representación bajo la que se transforman, de manera similar al area III.

– o –

Cuando en una tabla aparecen caracteres complejos, en las areas I, III y IV aparecen los términos referidos a la representación real formada por estas dos representaciones. Por ej. para el grupo C_3

C_3	E	C_3	C_3^2		$\epsilon = \exp i2/3$
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\epsilon\\\epsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\epsilon^*\\\epsilon\end{matrix}\right\}$	(xy)(R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy) (xy,xz)

Esto es debido a que, para aplicar estos resultados a la resolución de problemas las dos representaciones complejas irreducibles deben utilizarse sumadas, siempre. Se comprueba que la tabla anterior es equivalente a

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	$2\cos 2\pi/3$	$2\cos 2\pi/3$

que se obtiene sumando los caracteres de las dos representaciones complejas. Si consideramos la representación matricial del grupo C_3 tomando como base la terna (x,y,z) se obtiene

$$\left[\begin{array}{cc|c}1&0&0\\0&1&0\\\hline 0&0&1\end{array}\right]\qquad\left[\begin{array}{cc|c}\cos 2\ /3 & -\mathrm{sen}\,2\ /3 & 0\\ \mathrm{sen}\,2\ /3 & \cos 2\ /3 & 0\\\hline 0&0&1\end{array}\right]\qquad\left[\begin{array}{cc|c}\cos 4\ /3 & -\mathrm{sen}\,4\ /3 & 0\\ \mathrm{sen}\,4\ /3 & \cos 4\ /3 & 0\\\hline 0&0&1\end{array}\right]$$

$$\hat{E}\qquad\qquad\qquad\hat{C}_3\qquad\qquad\qquad\hat{C}_3^2$$

donde se ve inmediatamente que es una representación reducible en dos representaciones Γ_{xy} y Γ_z, con los mismos caracteres que aparecen en

la tabla (I). O sea, efectivamente x e y se transforman según E, y z según A_1.

- o -

* (L_i = dimensión de la matriz en cada representación) Los únicos valores que cumplen esta ecuación son 1, 1, y 2. Es decir, hay dos representaciones con matrices 1x1 y una con matrices 2x2.