

1 Teoría de grupos aplicada a la simetría

- 1.1 Operaciones de simetría
- 1.2 Grupos puntuales de simetría
- 1.3 Tablas de caracteres
- 1.4 Representaciones de simetría

1.1 Operaciones de simetría

Simetría molecular. Una *operación de simetría* es una acción que produce una molécula que no es posible distinguir de la original. Asociada a cada operación, hay un *elemento de simetría*, que es el punto, línea o plano respecto del cual se realiza la operación de simetría (tabla 1.1). Una molécula presenta una simetría de tipo *puntual*, lo que significa que todos sus elementos de simetría pasan por un único punto. Una estructura cristalina presenta una simetría *espacial*, en la cual la *traslación* se añade a las operaciones propias de un grupo puntual.

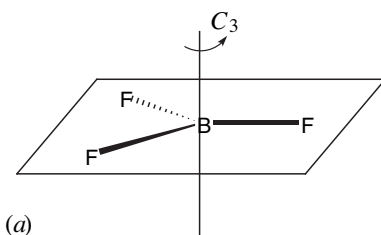
Tabla 1.1. Elementos y operaciones de simetría

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

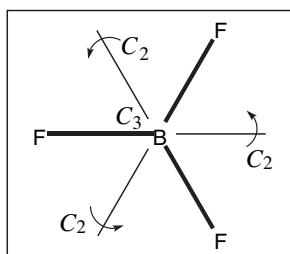
* Obsérvese que $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

Identidad. La identidad deja la molécula tal cual y es la única operación de simetría que tiene cualquier molécula y que no requiere de ningún elemento de simetría.

Eje propio. Existe un eje propio de orden n , cuando la molécula no cambia después de una rotación de $360^\circ/n$ (figuras 1.1 y 1.2).



(a)



(b)

Figura 1.1. (a) Una molécula triangular plana como el trifluoruro de boro, tiene un eje C_3 perpendicular al plano que contiene los cuatro átomos de la molécula.

(b) Además, perpendicularmente al eje C_3 tiene tres ejes C_2 . El eje C_3 es el *eje principal* de la molécula (el de mayor orden).

Un eje C_3 tiene un número infinito de operaciones de simetría asociadas con él. Sin embargo, sólo es necesario considerar dos: C_3^1 (giro de 120°) y C_3^2 (giro de $2 \times 120^\circ = 240^\circ$), ya que C_3^3 (giro de $3 \times 120^\circ = 360^\circ$) equivale a la identidad (E), C_3^4 (giro de $4 \times 120^\circ = 480^\circ \equiv 120^\circ$) equivale a C_3^1 , etc.

La molécula de BF_3 tiene 1 átomo en el eje C_3 y 3 fuera de él. Cuando hay un eje de orden 3, el número de átomos en el eje puede ser cualquiera, pero fuera del eje tiene que ser 3 o un múltiplo de 3.

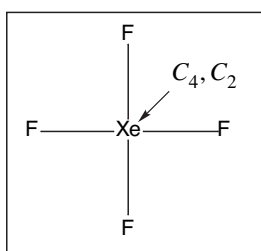


Figura 1.2. Una molécula plano-cuadrada como el tetrafluoruro de xenon, tiene un eje C_4 perpendicular al plano que contiene los cinco átomos de la molécula, pero también un eje C_2 que coincide con el C_4 . La existencia de un eje C_4 implica la de un eje C_2 . En general, la existencia de un eje de orden n implica la existencia de ejes cuyo orden sea divisor de n .

También existen en esta molécula 4 ejes C_2 perpendiculares al C_4 .

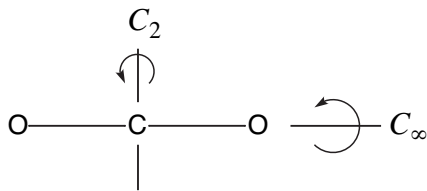


Figura 1.3. Una molécula lineal como el dióxido de carbono, el eje de enlace OCO es un eje C_∞ (y también C_1 , C_2 , C_3 , etc.). Perpendicularmente a él existen infinitos ejes C_2 .

Plano de simetría. Una reflexión en torno a un plano de simetría cambia un átomo por otro situado a la misma distancia, al otro lado del plano, y en la prolongación de la recta que une al átomo con el plano (figuras 1.4 y 1.5).

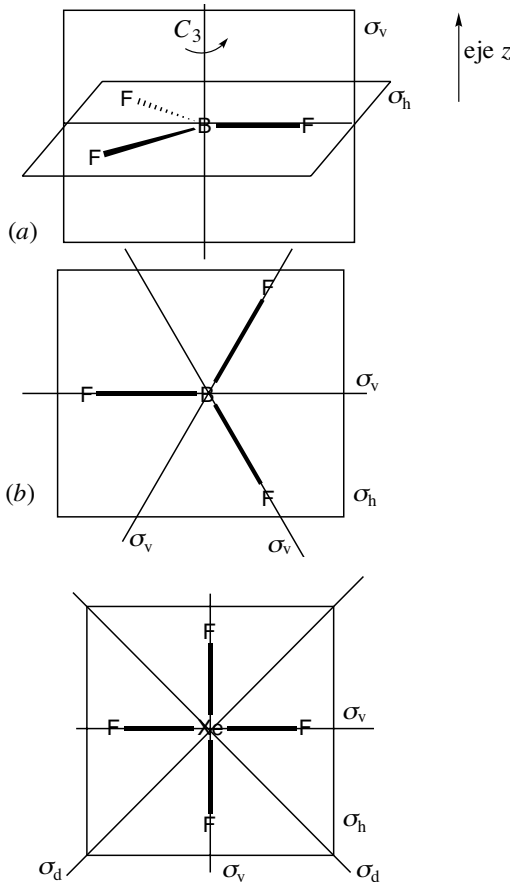


Figura 1.4. La molécula de trifluoruro de boro tiene un plano de simetría que contiene a sus cuatro átomos y tres planos equivalentes perpendiculares a éste.

Por convenio, la dirección vertical es la definida por el eje de mayor orden (en este caso el C_3), por lo que al plano que contiene los cuatro átomos de la molécula se le denomina plano horizontal (σ_h) y a los otros tres, planos verticales (σ_v).

De las operaciones de simetría asociadas con un plano, sólo es necesario considerar una: σ^1 , ya que σ^2 equivale a la identidad (E), σ^3 equivale a σ^1 , etc.

En el plano de simetría puede haber cualquier número de átomos, pero fuera de él ha de haber un número par de átomos de cada tipo.

Figura 1.5. La molécula de tetrafluoruro de xenon tiene un plano horizontal y cuatro planos verticales. Estos cuatro planos verticales no son equivalentes entre sí, pues dos cortan a los enlaces Xe-F mientras que los otros dos los bisectan. Para distinguirlos, a éstos últimos se les denomina planos diedros (σ_d).

Centro de Inversión. La operación de inversión consiste en proyectar cada punto de la molécula a una distancia igual en el otro lado del centro de inversión (figura 1.6). Para que una molécula tenga un centro de inversión, es necesario que el número de átomos de cada tipo situados fuera del centro de inversión sea par. Dos inversiones consecutivas (i^2) equivalen a la operación identidad.

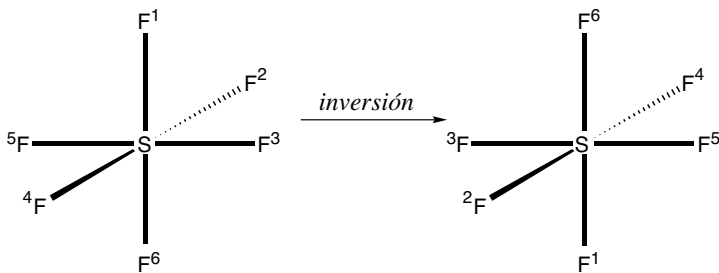


Figura 1.6. La operación de inversión en la molécula SF_6 .

Eje impropio. La operación de rotación impropia es compuesta: consiste en una rotación seguida de una reflexión en el plano perpendicular al eje de rotación (figura 1.7). Si existe un eje C_n y un plano horizontal, también existe un eje impropio S_n . El eje S_1 (giro de 360° seguido de reflexión) equivale a un plano horizontal σ_h . El eje S_2 (giro de 180° seguido de reflexión) equivale al centro de inversión i . El eje S_3 (y en general, cuando n es impar) implica la existencia de C_3 y σ_h . El eje S_4 (y en general, cuando n es

par) implica la existencia de C_2 , pero no de C_4 y σ_h . Por ejemplo, en el metano existe un eje S_4 pero no existen el eje C_4 y el plano horizontal.

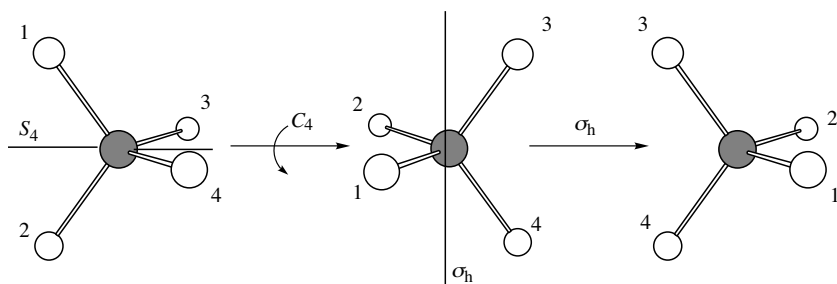


Figura 1.7. Uno de los ejes de rotación impropia S_4 del metano.

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

Tabla 1.2. Operaciones asociadas a algunos elementos de simetría

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

Clases de operaciones de simetría. En lo que sigue, agruparemos las operaciones frente a las cuales las propiedades de una molécula se comportan siempre de forma equivalente. A estos conjuntos de operaciones se les denomina *clases de operaciones de simetría*. Por ejemplo, las operaciones C_4 y C_4^3 , que corresponden a sendos giros de 90° de sentidos inversos, pertenecen a la misma clase y las denotaremos como $2C_4$, mientras que la operación $C_4^2 = C_2$ (giro de 180°) pertenece a otra clase.

1.2 Grupos puntuales de simetría

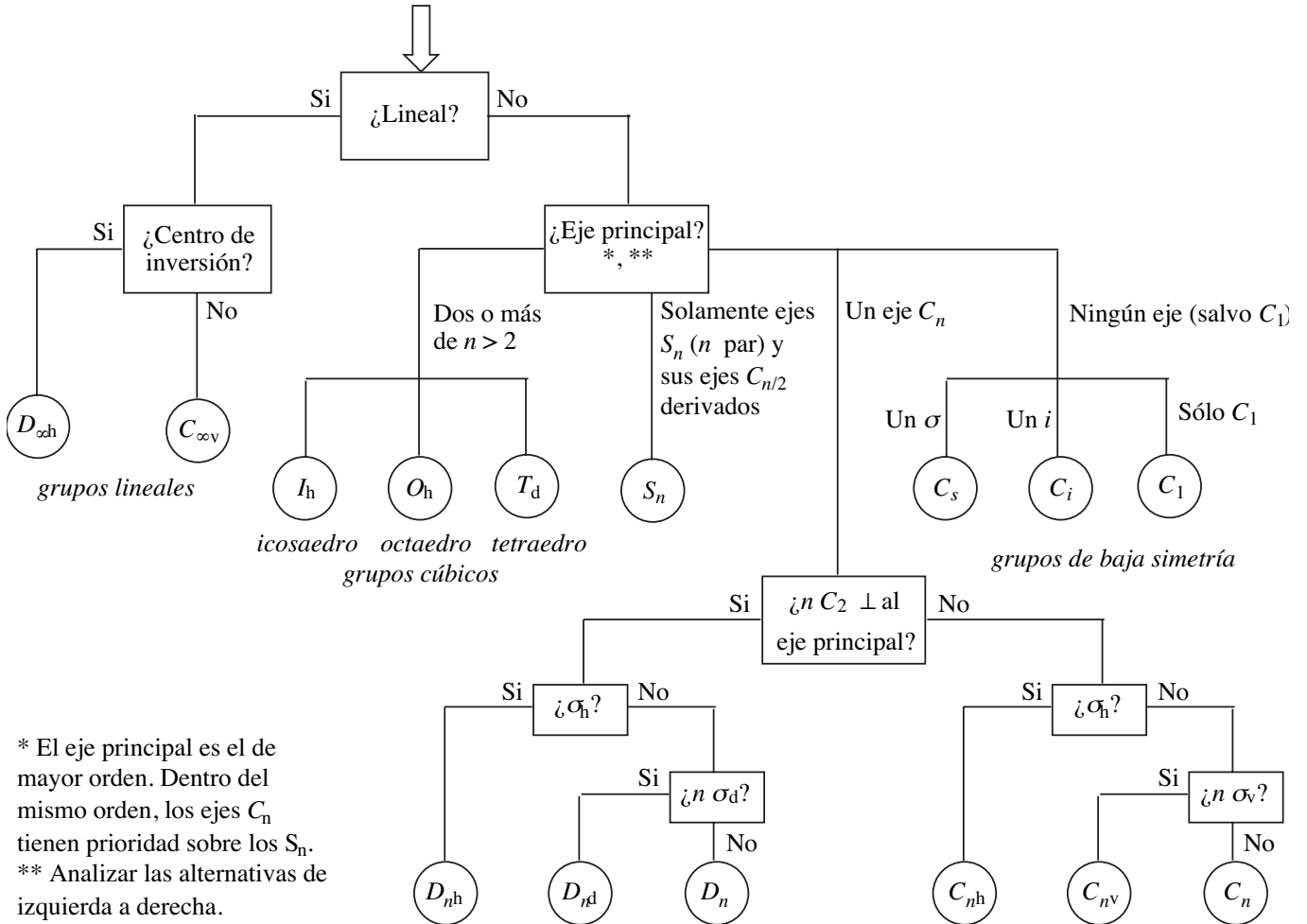
Acabamos de ver que uno o varios elementos de simetría pueden obligar o impedir la existencia de otros (por ejemplo, un eje C_4 implica un eje C_2 pero es incompatible con un C_5). Esto significa que sólo son posibles algunos conjuntos de elementos de simetría. Así, una molécula cuyo eje principal sea C_3 sólo puede poseer uno de los conjuntos de elementos (y operaciones derivadas) listados en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Elementos y operaciones compatibles con un eje principal C_3 .

Elementos	Operaciones asociadas	Orden del grupo	Grupo puntual de simetría
C_3	$E, 2C_3$	3	C_3
$C_3, 3C_2$	$E, 2C_3, 3C_2$	6	D_3
$C_3, 3\sigma_v$	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	6	C_{3v}
C_3, σ_h, S_3^*	$E, 2C_3, \sigma_h, 2S_3$	6	C_{3h}
$C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3^*, 3\sigma_v^*$	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	12	D_{3h}
$C_3, 3C_2, i, S_6^*, 3\sigma_d^*$	$E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$	12	D_{3d}

* Elementos implicados por los anteriores

Cada uno de estos conjuntos de elementos forma un *grupo puntual de simetría*. Los elementos de simetría que posee una molécula determinan el grupo puntual al que pertenece. Para asignar una molécula a un grupo particular no es preciso listar exhaustivamente todos sus elementos de simetría, sino que basta con buscar aquellos elementos característicos que diferencian un grupo de otro. Esto puede hacerse sistemáticamente siguiendo el esquema siguiente:



1.3 Tablas de caracteres

Caracter y representación. Nuestro objetivo es usar la simetría para clasificar propiedades moleculares tales como vibraciones, orbitales moleculares, etc. El comportamiento de una propiedad ν cuando se le aplica una operación R se expresa mediante un número llamado *caracter* $\chi_\nu(R)$. Así, $\chi = 1$ si la propiedad no cambia, $\chi = -1$ si se invierte, etc. El conjunto de caracteres de una propiedad frente a todas las clases de operaciones de simetría de un grupo, forma una *representación* Γ_ν (figura 1.8).

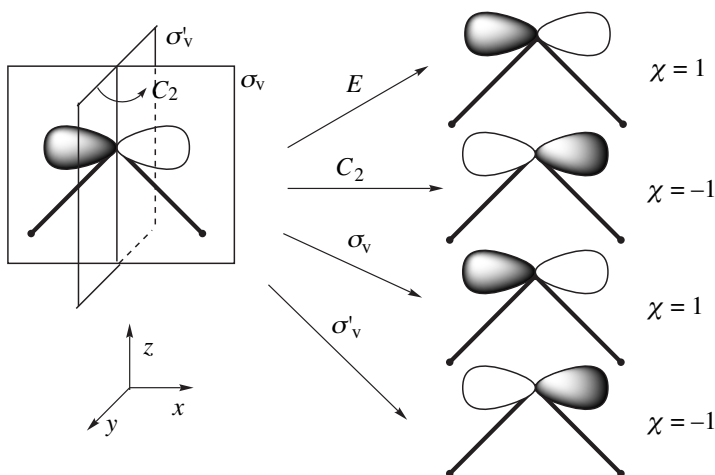


Figura 1.8. Determinación del conjunto de caracteres o *representación* de un orbital $2p_x$ del átomo central en una molécula C_{2v} , tal como el H_2O . Esta representación (1, -1, 1, -1) recibe el símbolo b_1 . (consultar más adelante la tabla de caracteres del grupo).

Aunque el número de representaciones posibles en un grupo es infinito, todas ellas se pueden expresar como combinación de (el término técnico es *se pueden reducir en*) un conjunto de representaciones irreducibles Γ_i , que son las que se recogen en una *tabla de caracteres*.

Tabla de caracteres. Una tabla de caracteres sistematiza la información de simetría fundamental de un grupo. La información que recoge una tabla de caracteres es la siguiente:

I	II		
III	IV	V	VI

I El símbolo del grupo puntual considerado.

II Las operaciones de simetría agrupadas por clases.

III Las etiquetas de las representaciones irreducibles del grupo puntual.

IV Los *caracteres* χ de cada representación frente a las operaciones de simetría del grupo.

V–VI El comportamiento de simetría de las funciones especificadas.

La nomenclatura utilizada para las representaciones irreducibles sigue una cierta sistemática:

- 1 La entrada correspondiente a la columna encabezada por la operación identidad E da la degeneración del tipo de simetría. Las etiquetas A y B (Σ en grupos lineales) se asignan a los tipos de simetría no degenerados, E (Π y Δ en grupos lineales) a los doblemente degenerados y T a los triplemente degenerados.
- 2 Las etiquetas A tienen un carácter +1 en la columna encabezada por el giro en torno al eje principal, indicando que no cambian. Las etiquetas B tienen un carácter -1 en la columna encabezada por el giro en torno al eje principal, indicando que cambian de signo.
- 3 Las etiquetas con comillas sencillas (') no cambian al reflejarse respecto del plano horizontal σ_h , mientras que las etiquetas con comillas dobles (``) cambian de signo.
- 4 El subíndice g (*gerade*) indica invarianza con la inversión i , mientras que el subíndice u (*ungerade*) indica cambio de signo.

1.4 Representaciones de simetría

Aplicación en la teoría de orbitales moleculares. ¿Cómo puede ayudarnos la teoría de grupos a estudiar los orbitales moleculares de una molécula? Consideremos la molécula de H_2O , cuyo análisis es relativamente intuitivo (figura 1.9). Los orbitales atómicos de valencia del oxígeno son el $2s$ y los tres $2p$. Para los dos hidrógenos, los dos orbitales $1s$ se convierten, por simple suma y resta, en dos combinaciones equivalentes a ellos pero más útiles por estar adaptadas a la simetría de la molécula. Un simple vistazo nos permite adivinar qué orbitales solapan entre sí, es decir qué orbitales se combinan para dar lugar a los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes: $2p_x$ con la combinación suma, $2s$ y $2p_z$ con la combinación resta, mientras que p_y no combina.

Se puede llegar de forma más sistemática a la misma conclusión observando que los orbitales que interaccionan entre sí tienen el mismo comportamiento de simetría: $2s$, $2p_z$ y combinación suma a la a_1 , $2p_x$ y combinación resta pertenecen a la b_1 , mientras que p_y es el único orbital que pertenece a la b_2 . Obsérvese que el comportamiento de las combinaciones adaptadas a la simetría es descrito por represen-

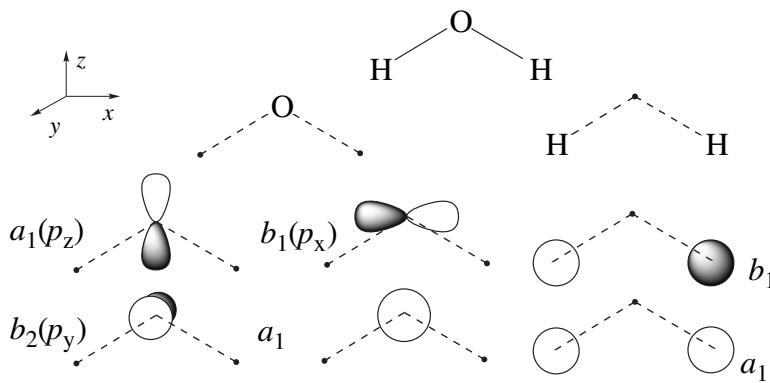


Figura 1.9. Molécula de agua. Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones, adaptadas a la simetría, de los orbitales $1s$ de los hidrógenos. Operando según se indica en la figura 1.8, se ha asignado la representación de simetría a_1 , b_1 o b_2 a la que pertenece cada orbital. La representación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

taciones que son *irreducibles*.

Descomposición de una representación reducible en irreducibles. En una molécula octaédrica MH_6 , obtener las combinaciones adaptadas a la simetría de los seis orbitales $1s$ de los hidrógenos es más complicado. En realidad no es imprescindible saber cómo son esas combinaciones, nos basta con conocer los símbolos de las representaciones *irreducibles* a las que pertenecen.

Para obtener las representaciones de las 6 combinaciones (figura 1.10b) de 6 orbitales $1s$ en una simetría O_h (figura 1.10a), sólo hay que tener en cuenta que el conjunto de los 6 orbitales $1s$ tiene que ser equivalente al conjunto de las seis combinaciones, lo que significa, entre otras cosas, que el comportamiento de simetría global de ambos conjuntos tiene que ser idéntico.

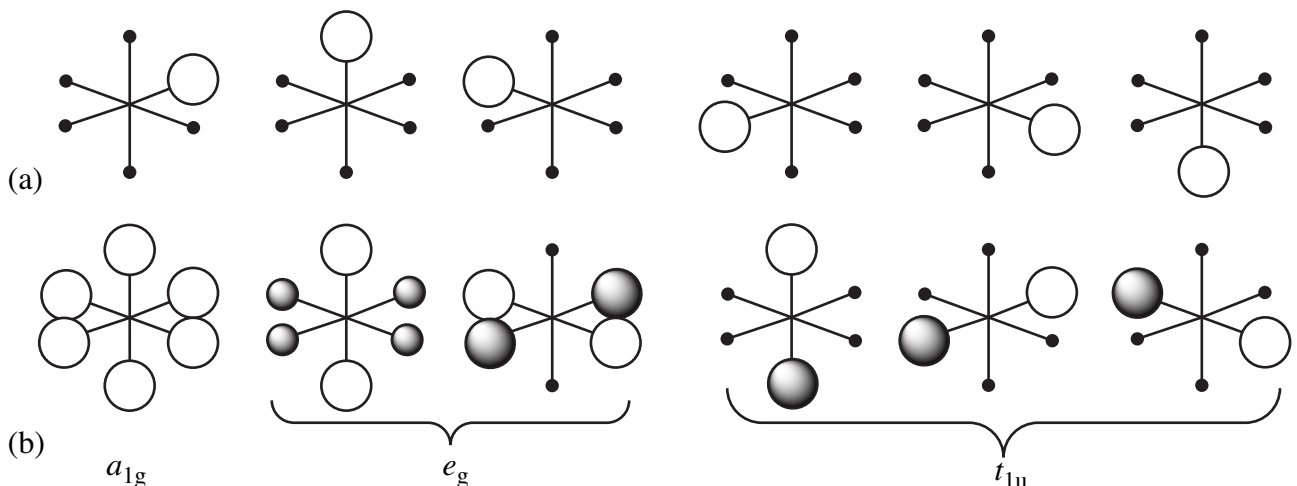


Figura 1.10. (a) Los 6 orbitales $1s$ de 6 hidrógenos en un entorno octaédrico. (b) Las 6 combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales anteriores.

Esta idea se aplica de la siguiente forma.

- Se determina la representación de simetría para los 6 orbitales $1s$ de los hidrógenos. Ello supone obtener el carácter de estos 6 orbitales frente a cada clase de operación del grupo, lo que se hace aplicando las siguientes reglas:
 - Los orbitales que cambian de posición al aplicarles una operación, aportan carácter nulo.
 - Los orbitales que permanecen invariantes al aplicarles una operación, aportan carácter 1.
 - Los orbitales que se invierten al aplicarles una operación, aportan carácter -1 .

En nuestro ejemplo:

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

- Se determina la combinación de representaciones irreducibles que resulta en la representación determinada en el punto anterior. El número de veces n_i que la representación irreducible Γ_i aparece

en la representación reducible Γ_ν se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$n_i = (1/h) \sum g_r \chi_\nu(R) \chi_i(R)$$

donde h es el orden del grupo, g_r es el número de operaciones de simetría equivalentes del tipo R , $\chi_\nu(R)$ es el carácter de la representación reducible frente a la operación R y $\chi_i(R)$ es el carácter de la representación irreducible, que aparece en la tabla de caracteres.

En nuestro ejemplo:

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

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

$$n(e_g) = (1/48) (1 \cdot 6 \cdot 2 + 0 + 0 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 4 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0) = 1$$

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

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

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

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

$$n(e_u) = (1/48) (1 \cdot 6 \cdot 2 + 0 + 0 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 4 \cdot (-2) + 6 \cdot 2 \cdot 0) = 0$$

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

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

Por tanto:

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

Orbitales híbridos. ¿A partir de qué tres orbitales atómicos se pueden construir tres orbitales híbridos dirigidos hacia los tres vértices de un triángulo equilátero? Estos son los orbitales que emplea el átomo central de una molécula plana como el BF_3 para formar sus tres enlaces sigma (figura 1.11). La contestación se obtiene empleando la misma idea que en el caso anterior: el comportamiento de simetría de los tres orbitales híbridos debe ser el mismo que el de los tres orbitales atómicos que los construyen.

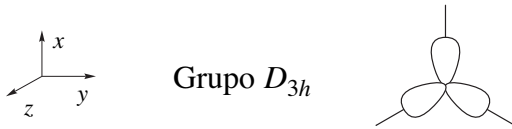


Figura 1.11. Los tres orbitales híbridos con los que se enlaza el átomo central de una molécula triangular plana.

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

Por el mismo procedimiento matemático que en el caso anterior, se deduce:

$$\Gamma_{hib} = a_1' + e'$$

A la representación a_1' pertenece el orbital s , y a la representación e' pertenecen los orbitales x e y . Por tanto, los tres híbridos se pueden construir a partir de los orbitales s , p_x y p_y .

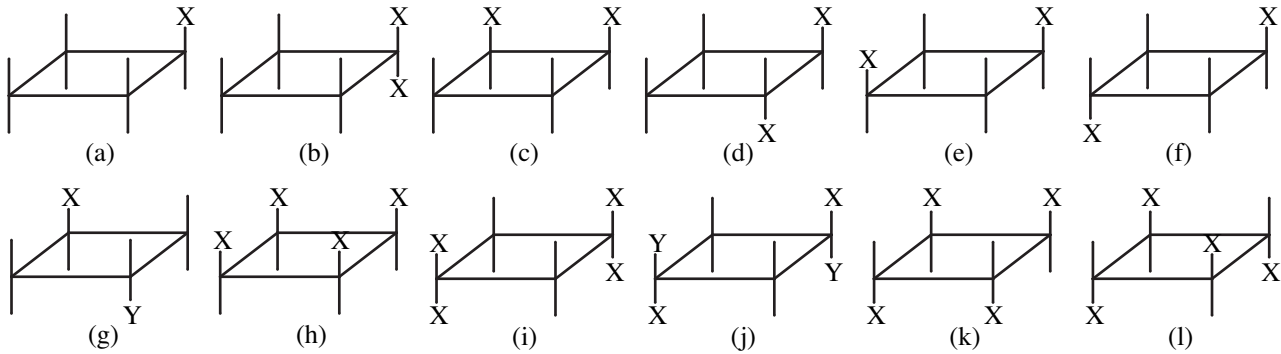
Bibliografía complementaria

F. A. Cotton, "La teoría de grupos aplicada a la química", Ed. Limusa, México, 1977, 452 páginas, traducción de la 2ª edición en inglés.

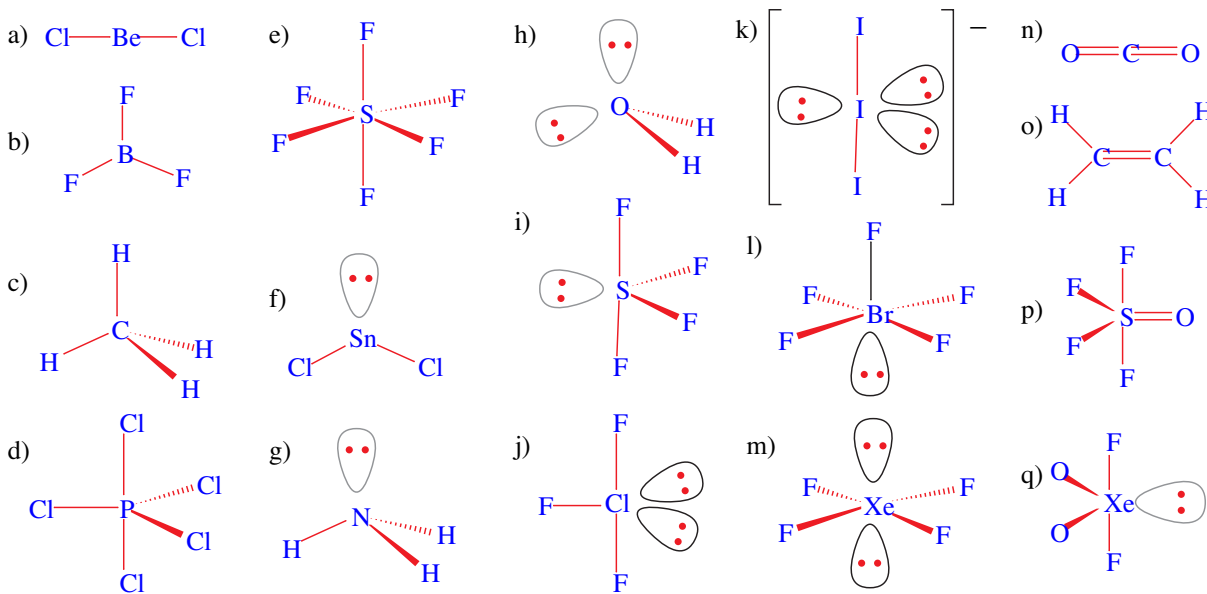
Seminarios

grupo puntual de simetría

1.1 ¿Cuál es el grupo puntual de cada uno de los siguientes ciclobutanos sustituidos?:



1.2 ¿Cuál es el grupo puntual de cada una de las siguientes moléculas?:



1.3 Traza la fórmula estructural para todos los isómeros geométricos de complejos octaédricos del tipo $MA_2B_2C_2$ y determina el grupo puntual de cada uno de ellos.

orbitales moleculares y orbitales híbridos

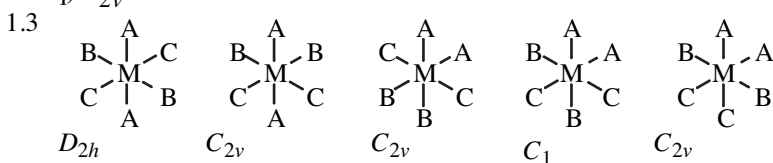
1.4 Para una molécula tetraédrica AX_4

- determina las representaciones irreducibles de las combinaciones adaptadas a la simetría de los 4 orbitales s de los átomos terminales X.
- determina los orbitales atómicos de A que interaccionan con las combinaciones del apartado (a).
- ¿Con qué orbitales atómicos se pueden construir 4 orbitales híbridos de A?

Soluciones a los seminarios

1.1 a) C_s ; b) C_{2v} ; c) C_s ; d) C_2 ; e) C_{2v} ; f) C_{2h} ; g) C_s ; h) C_{4v} ; i) D_{2h} ; j) C_{2h} ; k) C_{2h} ; l) D_{2d} .

1.2 a) $D_{\infty h}$; b) D_{3h} ; c) T_d ; d) D_{3h} ; e) O_h ; f) C_{2v} ; g) C_{3v} ; h) C_{2v} ; i) C_{2v} ; j) C_{2v} ; k) $D_{\infty h}$; l) C_{4v} ; m) D_{4h} ; n) $D_{\infty h}$; o) D_{2h} ; p) C_{2v} ; q) C_{2v} .



1.4 a) $a_1 + t_2$.

b) $s(a_1), p_x, p_y, p_z(t_2)$. Alternativamente $s(a_1), d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}(t_2)$.

c) la representación de simetría de los 4 orbitales híbridos es igual a $a_1 + t_2$, por lo que los orbitales pueden ser $s(a_1), p_x, p_y, p_z(t_2)$. Alternativamente $s(a_1), d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}(t_2)$.