APLICACION QUIMICA DE LA TEORIA DE GRUPOS

Por: Jaime Pradilla Sorzano

I. PARTE: CONCEPTOS BASICOS

Concepto de Simetría: Este es un concepto intuitivo empleado normalmente en nuestra conversación. En forma matemática expresamos las propiedades de simetría mediante operaciones de simetría que permiten clasificar los objetos geométricos en general y las moléculas aisladas o en arreglos cristalinos en particular.

Operaciones de Simetría: Son transformaciones de coordenadas de las partes de un cuerpo que producen una figura que es indistinguible de la original, por ejemplo:

Inversión en el origen (i) cambia x, y, z, en $-x, -y, -z$.

$$i(x, y, z) \longrightarrow (-x, -y, -z).$$

Reflexión en el plano ($\sigma\ xy$)

$$\sigma xy\,(x, y, z) \text{ — } (x, y, \bar{z})$$

Rotación en un eje ($C_2\ x$)

$$C_2\,(x, y, z) \text{ — } (x, \bar{y}, \bar{z})$$

En general C_n designa una rotación de $360°/n$.

Elementos de simetría: A cada operación de simetría se asigna un elemento que se dice posee el objeto o molécula como por ejemplo un centro de simetría, un plano o un eje.

Los elementos de simetría que corresponden a translación solamente son aplicables a colección de objetos como por ejemplo redes cristalinas. Este tipo de operaciones junto con las operaciones de simetría "puntual" es decir aquellas donde permanece inmóvil el centro de coordenadas, dan lugar a la Cristalografía.

Los elementos de simetría pueden aplicarse sucesivamente a un objeto dando lugar a otro elemento, Así:

$$C_2 . C_2 \equiv C_4$$

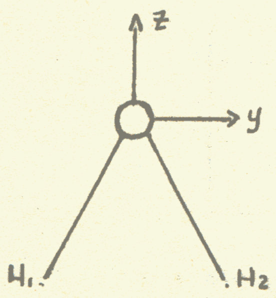
$$C_{2z} . \sigma xy \equiv i$$

$C_{nz} . \sigma xy \equiv S_{nz}$ (nuevo elemento denominado rotación - reflexión o eje impropio)

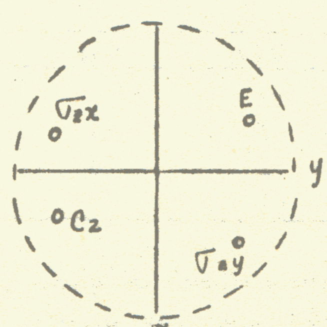
$i^2 \equiv E$ (nuevo elemento denominado identidad.

Grupos: La teoría abstracta de grupos se refiere a conjuntos de elementos $E, A, B, C, \ldots$ que deben cumplir las siguientes condiciones:

1) el producto de cualquier par de elementos del grupo es también un elemento del grupo.
2) La ley asociativa de la multiplicación se cumple para tres elementos cualquiera $A(BC) = (AB)C$
3) El grupo contiene un elemento E denominado identidad tal que $EA = AE = A$ cuando a designa cualquier elemento.
4) Cada elemento A tiene un inverso A^{-1} que es también un elemento del grupo, $A^{-1}.A = A.A^{-1} \equiv E$



Eje de Coordenadas
(x es $\perp$ al plano yz)



Proyección estereográfica
del grupo C_{2v} de H_2O

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{zy}	σ_{zx}
E	E	C_2	σ_{zy}	σ_{zx}
C_2	C_2	E	σ_{zx}	σ_{zy}
σ_{zy}	σ_{zy}	σ_{zx}	E	C_2
σ_{zx}	σ_{zy}	σ_{zy}	C_2	E

Tabla de multiplicación de los
elementos de simetría

El órden del grupo es el número de elementos de simetría del grupo. Los grupos cuyos elementos cumplen la regla conmutativa se denominan abelianos. Grupos cíclicos son aquellos generados por un sólo elemento.

Nomenclatura de los grupos puntuales cristalográficos.

a) Grupos C_n representan aquellos que tienen únicamente ejes de órden n y son cíclicos.
b) Grupos C_{nh} tienen eje principal de órden n y un plano perpendicular a ese eje.
c) Grupos C_{nv} tienen un eje de órden n y un plano que contiene el eje.
d) Grupos S_n requieren únicamente ejes impropios (rotación-reflexión) de órden n.
e) Grupos D_n requieren un eje de órden n perpendicular o n ejes de órden dos (C_2)
f) D_{nh} requiere los elementos de D_n y un plano que contenga los n ejes de órden dos.
h) Existen otros grupos especiales como son:

T, Tn, Td -Tetrahédricos

O, Oh -Octahédricos

Representaciones de grupos: Las operaciones de simetría pueden representarse por medios algebraicos tales como multiplicación de matrices o simplemente de números enteros.
Así, podemos hacer corresponder a cada elemento de un grupo una matiz en tal forma que el conjunto de matrices obedezca la misma tabla de multiplicar que los elementos de de simetría del grupo. En este caso decimos que los dos grupos, matrices y elementos de simetría, son homomórficos. Tambien decimos que el grupo de matrices es una representación del grupo de elementos de simetría.
Si la correspondencia entre los dos grupos es única tomados los elementos uno a uno se dice que los dos grupos son isomórficos.
Algunas representaciones matriciales de un grupo, como por ejemplo, el C_{2v} pueden facilmente obtenerse tomando como base de la representación las coordenadas de un modelo como la molécula de agua. Así, si tomamos como base los vectores que representan las distancias de los enlaces O-H tendriemos la siguiente representación:

$$E \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{zy} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{xz} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Fijémonos que este conjunto de matrices no es isomorfico con el grupo C_{2v} sino homomorfico.

Por otra parte, si elegimos como base de la representación las coordenadas x, y, z, del átomo de oxígeno tendremos.

$$E \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_2 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{zy} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{xz} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Esta última representación de tercer órden es a su vez un grupo isomórfico con C_{2v}.

Es deseable encontrar para cada grupo aquellas representaciones irreducibles más sencillas, es decir, de órden mínimo obtenibles, para ello existen métodos estandar que permiten hacerlo con relativa facilidad, así estas representaciones para el grupo C_{2v} están contenidas en la siguiente tabla:

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
Γ_1	1	1	1	1	A_1
Γ_2	1	1	-1	-1	A_2
Γ_3	1	-1	1	-1	B_1
Γ_4	1	-1	-1	1	B_2

Cada una de las lineas horizontales es una representación del grupo y el conjunto constituye el total de representaciones irreducibles posibles para ese grupo.

En este ejemplo todas las representaciones irreducibles son unidimensionales. Esto ocurre siempre para los grupos abelianos, pero no en general, pues se presentan representaciones irreducibles de órden superior.

Tablas de Caracteres: Puesto que es más útil trabajar con matrices unidimensionales (numeros enteros), cuando se trata de matrices de orden mayor en lugar de coleccionar tablas con las representaciones irreducibles se presentan tablas de los caracteres o trazos de esas representaciones.

Recordemos que el carácter (χ) de una matriz es la suma de los elementos de la diagonal y que estos caracteres permanecen inmodificados cuando la matriz se transforma mediante una transformación de similitud ($S^{-1}\chi S$). Por otra parte estas transformaciones se utilizan para diagonalizar matrices, de tal manera que sirven basicamente para obtener las tablas de caracteres.

Los elementos de un grupo están agrupados en clases. Dos elementos de una misma clase siempre pueden relacionarse mediante una operación de similitud, por consiguiente tienen el mismo carácter en cada representación.

Propiedades importantes de las tablas de caracteres:

1) La representación totalmente simétrica siempre existe con todos los caracteres iguales a uno y con dimensión uno.
2) El carácter del operador E en cada representación es igual a la dimensionalidad de la representación
3) El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases (La tabla de caracteres es una matriz cuadrada de r filas que son los caracteres de las representaciones y r columnas que corresponden a las diferentes clases del grupo.).
4) Si Γ_j, Γ_K son dos representaciones irreducibles sus caracteres tienen la propiedad de ortogonalidad.

   $\sum_{i=1}^{r} a^{(i)} (\chi_j(i))^* \chi_K(i) = (\partial_{jK}) h$ (delta Kroecneker, $K=j$ $\delta=1$, $K\neq j$ $\delta=0$)

   h es el órden del grupo, $a(i)$ el número de elementos en cada clase.

5) La suma de los cuadrados de las dimensiones d_i de las representaciones irreducibles es igual al orden del grupo: $\sum_{i=1}^{r} d_i^2 = h$

6) Los caracteres de una representación reducible (Γ) de un grupo pueden expresarse mediante combinaciones lineales de los caracteres de las representaciones irreducibles

   Así, $\sum_{j=1}^{r} C_j \chi_j^{(i)} = \chi_N^{(i)}$, donde $C_j = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^{r} a_i (\chi_j^{(i)})^* \chi_N^{(i)}$ y $\Gamma_N = \sum_{j=1}^{r} C_j \Gamma_j$

   Así por ejemplo la representación reducible de C_{2v} en base de los vectores O-H que vimos anteriormente tiene los siguientes caracteres.

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_n	2	0	2	0

por lo tanto $\Gamma_n = A_1 + B_1$

Como veremos en la segunda parte este último teorema tiene gran importancia en las aplicaciones de la teoría de grupos.

C/g.j.m.m.