

## Algunes definicions i criteris en Teoria de grups de simetria

Entenem per simetria puntual aquella simetria que, aplicada sobre un objecte, deixa fix el seu centre de masses. Els elements que considera la simetria puntual són els següents:

1. Eixos propis de simetria d'ordre "n"
2. Plànols de simetria
3. Centre de simetria
4. Eixos impropis de simetria (o de rotació-reflexió)

Com veiem, la simetria puntual exclou com a element de simetria la translació. El centre de masses dels objectes no és invariant sota aquesta operació. La seua inclusió dóna lloc a l'anomenada simetria espacial o simetria dels cristalls (els quals són construïts mitjançant translacions de la cel·la unitat).

Definirem ara els elements de la simetria puntual.

1. **Eix propi de simetria d'ordre "n"**. Diem que un cos posseeix aquest element si una rotació de  $2\pi/n$  radians entorn d'aquest eix és una operació de simetria, és a dir, deixa el cos en una configuració físicament indistingible de l'original. Ho denotem  $C_n$ . Un objecte pot tenir diversos eixos propis de rotació, en aquest cas el(els) de major  $n$  es denomina(en) eix (os) principal(is).

2. **Plànol de simetria**. Diem que un cos posseeix plànol de simetria si la reflexió (operació de simetria) de tots els seus punts respecte d'aquest plànol dóna lloc a una configuració físicament indistingible de l'original. El símbol n'és  $\sigma$ . En particular, s'anomena plànol de simetria horitzontal ( $\sigma_h$ ) a aquell que és perpendicular a l'eix principal de simetria. La resta són plànols verticals. Cal distingir però entre plànol de simetria vertical ( $\sigma_v$ ), que és aquell que conté l'eix principal de simetria ( $C_n$ ) i plànol de simetria dièdric ( $\sigma_d$ ) que és aquell que també conté l'eix principal de simetria i, a més a més, bisecciona l'angle entre dos eixos binaris ( $C_2$ ) els quals són perpendiculars a l'eix principal de simetria ( $C_n$ ).

3. **Centre de simetria**. Un objecte el posseeix si la inversió de tots els seus punts respecte de l'esmentat centre és una operació de simetria. Ho denotem amb el símbol  $i$ .

4. **Eix impropri de simetria** (o de rotació-reflexió). Un cos té un eix impropri d'ordre "n" si la rotació de  $2\pi/n$  radians al voltant de l'esmentat eix seguida per una reflexió en un plànol perpendicular a aquest és una operació de simetria. Ho denotem com a  $S_n$ .

## Notació de Mulliken de les representacions irreduïbles.

- Representacions irreduïbles unidimensionals.

Si el caràcter de la rotació  $2\pi/n$  (pròpia o impròpia) al voltant de l'eix de major ordre és +1, etiquetem la irrep. amb el símbol A. Si el caràcter resulta ser -1, l'etiquetem amb el símbol B.

Per al cas del grups  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_i$ , que no presenten rotacions, l'etiqueta de les irreps. unidimensionals és A.

Per al cas dels grups  $D_2$  i  $D_{2h}$ , que presenten 3 rotacions binàries pertanyents a classes distintes, etiquetem amb A la irrep. si les tres rotacions tenen caràcter +1, en qualsevol altre cas etiquetem amb B.

Per al cas dels grups  $D_{nd}$ , la notació A/B ve determinada pel caràcter +/- de l'operació  $S_{2n}$ .

- L'etiqueta de les representacions irreduïbles bidimensionals és E.
- L'etiqueta de les representacions irreduïbles tridimensionals és T o F; en general s'utilitza T en problemes electrònics i F en problemes vibracionals.
- Si hi ha representacions irreduïbles complexes (per exemple als grups  $C_n$  i  $S_n$ ), les dos irreps. recíprocament complexes conjugades són etiquetades conjuntament amb el símbol E.

### Altres detalls de notació:

- Si el caràcter de les operacions  $C_2$  efectuades al voltant d'un eix perpendicular a l'eix  $C_n$  de major ordre és +/-, afegim el subíndex 1/2 al símbol que representa la irrep.
- Si el caràcter de la inversió és +/-, afegim el subíndex g/u al símbol que representa la irrep.
- Si el grup conté un plànol horitzontal però no presenta inversió (per exemple els grups  $C_{nh}$  i  $D_{nh}$  amb n imparell), i el caràcter de l'esmentat plànol és +/-, afegim el superíndex (')/(") al símbol que representa la irrep.

Aquests tipus de combinacions donen lloc a irreps. com ara  $A_{1g}$ ,  $A''_1$ , etc. Per a més detalls de notació vegeu Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1950.

**Conveni *standard* d'ubicació i orientació d'eixos en molècules:**

- L'origen es situa al cdm molecular.
- L'eix  $z$  es situa sobre l'eix principal (de major ordre) molecular. Si hi ha més d'un eix principal, l'eix  $z$  passarà pel màxim nombre possible d'àtoms. Si encara hi ha ambigüitat, obligarem que travesse el màxim nombre d'enllaços.
- En molècules planes, l'eix  $x$  ha d'ésser perpendicular al plànol molecular excepte si coincideix amb l'eix  $z$ , assignat pel criteri anterior (cosa que passa per exemple al cas del benzè).