

# Espectroscopía Molecular. Curso 2001-2002.

## Examen final. Junio de 2002. Grupos A y C.

Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde con claridad y concisión. Justifica, en cualquier caso, tus respuestas.

Nombre y apellidos	Grupo
<i>Examen Modelo.</i>	
Pregunta 1 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (50 puntos)	

**Constantes fundamentales:**  $c = 29979245800 \text{ cm/s}$ ,  $h = 6.62606876(52) \times 10^{-27} \text{ erg s}$ ,  $\hbar = 1.054571596(82) \times 10^{-27} \text{ erg s}$ ,  $e = 4.80320420(19) \times 10^{-10} \text{ statcoul}$ ,  $m_e = 9.10938188(72) \times 10^{-28} \text{ g}$ ,  $N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ .

**Masas atómicas:** 1.0078250 ( $^1\text{H}$ ), 12 (exacto,  $^{12}\text{C}$ ), 34.9688527 ( $^{35}\text{Cl}$ ), 36.9659026 ( $^{37}\text{Cl}$ ), 106.9050930 g/mol ( $^{107}\text{Ag}$ ).

Pones las masas en los ejercicios para evitar ambigüedades.

1. (a) (5 puntos) La regla de oro de Fermi establece que

$$W_{i \rightarrow f} = W_{i \leftarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{d} | i \rangle|^2 u(\nu_{fi})$$

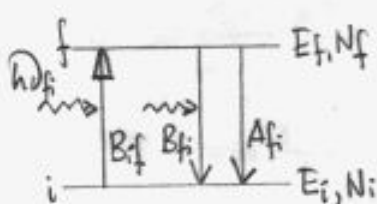
Explica qué es cada símbolo, qué significa esta ecuación y cuáles son las principales hipótesis o aproximaciones empleadas para llegar a ella.

$W_{i \rightarrow f}$  es la velocidad, expresada en  $\text{s}^{-1}$ , con la que una molécula en el estado  $|i\rangle$  pasa al estado  $|f\rangle$  debido a la interacción con la radiación electromagnética, presente con una densidad de radiación  $u(\nu)$ . El término  $\langle f | \hat{d} | i \rangle$  representa al dipolo de la transición.

Hipótesis implícitas en esta expresión son: 1) despreciar los mecanismos indirectos de transición (2 fotones, 3, etc); 2) despreciar el campo magnético de la radiación; 3) despreciar los multipolos superiores del campo eléctrico quedándonos solo con la interacción dipolar; y 4) despreciar la variación espacial del campo de radiación. También estamos suponiendo que: a) la interacción radiación-materia es débil y la podemos tratar como una perturbación.

(b) (6 puntos) A partir de la ecuación anterior, determina los coeficientes de Einstein explicando claramente los pasos y las hipótesis que empleas. Puedes servirte de las siguientes ecuaciones:

$$* N_f/N_i = \exp\left[-\frac{E_f - E_i}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{h\nu_{fi}}{k_B T}\right], \quad u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} **$$



Velocidad de la transformación  $i \rightarrow f$ :

$$v_{if} = + \frac{dN_f}{dt} = N_i W_{i \rightarrow f} = N_i u(\nu_{fi}) B_{if}$$

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{d} | i \rangle|^2$$

Velocidad de transformación  $i \leftarrow f$ :  $v_{fi} = - \frac{dN_f}{dt} = N_f u(\nu_{fi}) B_{fi} + N_f A_{fi}$

(En el equilibrio entre radiación y materia):  $v_{fi} = v_{if} \Rightarrow A_{fi} = \frac{N_i - N_f}{N_f} u(\nu_{fi}) B_{if} = \frac{e^{+h\nu/k_B T} - 1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{B_{if}}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$

usando \* y \*\*

Conclusión:

$$A_{fi} = \frac{8\pi^2 \hbar^2 \nu_{fi}^3}{c^3} B_{if} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3} |\langle f | \hat{d} | i \rangle|^2$$

- (c) (6 puntos) Los estados de un oscilador armónico unidimensional (OA-1D) satisfacen la relación de recurrencia

$$x|v\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\alpha}} |v-1\rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{2\alpha}} |v+1\rangle$$

con  $\alpha = m\omega/\hbar$ . Determina qué transiciones son permitidas en este sistema, y utiliza esta regla de selección para pronosticar cómo será su espectro de absorción infrarroja.

$$\langle v' | qx | v \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\alpha}} \langle v' | v-1 \rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{2\alpha}} \langle v' | v+1 \rangle = \left(\frac{\hbar}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v',v-1} + \left(\frac{\hbar}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v',v+1}$$

donde  $q$  es la carga de la partícula.

Son permitidas las transiciones en las que  $\Delta v = v' - v = \pm 1$

la frecuencia de estas transiciones cumple:  $\nu(v \rightarrow v+1) = \nu_e [(v+3/2) - (v+1/2)] = \nu_e$

¡ Todas las transiciones permitidas ocurren a la misma frecuencia  $\nu_e$  !

- (d) (8 puntos) Un electrón vibra como un oscilador armónico 1D con una frecuencia equivalente a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Determina el valor del coeficiente de Einstein para la emisión espontánea  $v: 1 \rightarrow 0$ . Suponiendo que sólo ocurre este proceso de emisión espontánea, determina el tiempo de vida media del estado  $v = 1$ .

$$\langle 1 | -ex | 0 \rangle = -e \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle 1 | 1 \rangle = -e \left[ \frac{\hbar}{2m\omega} \right]^{1/2} \Rightarrow |\langle 1 | -ex | 0 \rangle|^2 = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} = \frac{\hbar e^2}{4\pi m \nu_e}$$

$$\nu_{10} = \nu_e (3/2) - \nu_e (1/2) = \nu_e$$

$$A_{10} = \frac{64\pi^4 \nu_{10}^3}{3hc^3} |\langle 1 | -ex | 0 \rangle|^2 = \frac{64\pi^4 \nu_e^3}{3hc^3} \frac{\hbar e^2}{8\pi^2 m \nu_e} = \frac{8\pi^2 \nu_e^2 e^2}{3c^3 m}$$

$$A_{10} = \frac{8\pi^2 (3000 \text{ cm}^{-1})^2 (4.803204 \times 10^{-10} \text{ statC})^2}{3 (2.997925 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^3 9.109382 \times 10^{-28} \text{ g}} \times (2.997925 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 \times \frac{1 \text{ erg cm}}{1 \text{ statC}^2}$$

$$\times \frac{1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}}{1 \text{ erg}} = 2.0011 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

El tiempo de vida media del estado excitado  $v=1$  será

$$\tau_{10} = \frac{1}{A_{10}} = 0.4997 \mu\text{s}$$

2. (a) (5 puntos) El espectro de rotación de la molécula  $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$  muestra, entre otras, las siguientes líneas: 22068.42 MHz ( $v=0, J: 2 \rightarrow 3$ ), 21961.54 MHz ( $v=1, J: 2 \rightarrow 3$ ), y 29424.22 MHz ( $v=0, J: 3 \rightarrow 4$ ). Determina los valores de  $B_e$ ,  $\bar{D}_e$ ,  $\alpha_e$  y  $\nu_e$ .

$$D(v, J \rightarrow J+1) = 2B_v(J+1) - 4\bar{D}_e(J+1)^3; \quad B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)$$

a)  $v=0, J=2 \quad \bar{\nu}_a = 6B_0 - 108\bar{D}_e$

b)  $v=1, J=2 \quad \bar{\nu}_b = 6B_1 - 108\bar{D}_e$

c)  $v=0, J=3 \quad \bar{\nu}_c = 8B_0 - 256\bar{D}_e$

$$B_0 = \frac{1}{6}(\bar{\nu}_a + 108\bar{D}_e) = 3678.12 \text{ MHz}$$

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2}\alpha_e = 3687.03 \text{ MHz}$$

$$\bar{\nu}_e^2 = 4B_e^3/\bar{D}_e$$

$$6\bar{\nu}_c - 8\bar{\nu}_a = (-256 \cdot 6 + 108 \cdot 8)\bar{D}_e = -672\bar{D}_e$$

$$-2.04 \text{ MHz} \Rightarrow \bar{D}_e = 0.00304 \text{ MHz}$$

$$\bar{\nu}_e = 8.127 \text{ THz}$$

$$\bar{\nu}_b - \bar{\nu}_a = (B_1 - B_0)6 = 6(B_e - \frac{3}{2}\alpha_e) - 6(B_e - \frac{1}{2}\alpha_e) = -\alpha_e 6$$

$$-106.88 \text{ MHz} \Rightarrow \alpha_e = 17.813 \text{ MHz}$$

$$B_0 = 3678.12 \text{ MHz}$$

$$B_1 = 3660.31 \text{ MHz}$$

- (b) (5 puntos) Determina la distancia de equilibrio Ag-Cl en Å.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{106.905093 \cdot 34.9688527}{106.905093 + 34.9688527} \text{ u} = 26.349788 \text{ u}$$

$$R_e = \left\{ \frac{h}{8\pi^2 \mu B_e} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{6.626069 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}}{8\pi^2 \cdot 26.349788 \text{ g/mol} \cdot 3687.03 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ g}\cdot\text{cm}^2/\text{s}^2}{1 \text{ erg}} \right\}^{1/2} = 2.26712 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$(R_e = 2.2808 \text{ \AA})$$

- (c) (5 puntos) ¿Cuál es el efecto de la sustitución isotópica sobre  $R_e$ ,  $B_e$ ,  $\nu_e$ ,  $\bar{D}_e$  y  $\alpha_e$ ? Puedes utilizar que

$$\bar{D}_e = \frac{4B_e^3}{\nu_e^2}; \quad \alpha_e = -\frac{2B_e^2}{\nu_e} \left[ \frac{2B_e R_e^3 U_e'''}{h\nu_e^2} + 3 \right]$$

Las propiedades puramente electrónicas, no se ven sensiblemente afectadas por la sustitución isotópica:  $R_e$ ,  $U_e''$ ,  $U_e'''$ , ...  $U(R)$  en general.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2} \Rightarrow (B_e \mu = \text{const.})$$

$$\bar{D}_e \sim \frac{\mu^{-3}}{\mu^{-1}} = \mu^{-2} \Rightarrow (\bar{D}_e \mu^2 = \text{const.})$$

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \Rightarrow (\bar{\nu}_e \sqrt{\mu} = \text{const.})$$

En  $\alpha_e$  todo el término entre corchetes debe tener la misma dependencia de la masa:  $\mu^0$  como el 3.

$$\alpha_e \sim \frac{\mu^{-2}}{\mu^{-1/2}} = \mu^{-3/2} \Rightarrow (\alpha_e \mu^{3/2} = \text{const.})$$

$$E_{v,J} = U_e + h\nu_e(v + \frac{1}{2}) + hB_e J(J+1) - h\nu_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + h\alpha_e (v + \frac{1}{2}) J(J+1) - h\bar{D}_e [J(J+1)]^2 + hY_0$$

(d) (5 puntos) Determina los valores de  $R_e$ ,  $B_e$ ,  $\nu_e$ ,  $\bar{D}_e$  y  $\alpha_e$  en la molécula de  $^{107}\text{Ag}^{37}\text{Cl}$ . Utilízalos para calcular la posición aproximada de las transiciones  $(v, J) : (0, 0) \rightarrow (1, 0)$  y  $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ .

	$\mu$ (g mol <sup>-1</sup> )	$B_e$ (MHz)	$\alpha_e$ (MHz)	$\bar{D}_e$ (MHz)	$\nu_e$ (THz)
$^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$	26.349 788	3687.03	17.813	0.00304	8.127
$^{107}\text{Ag}^{37}\text{Cl}$	27.467 963	3536.94	16.737	0.00280	7.960

$R_e$  es la misma en ambas moléculas.

$$B_e[37]\mu[37] = B_e[35]\mu[35] \dots$$

a)  $J=0, v: 0 \rightarrow 1 \Rightarrow \nu_a = \nu_e \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) - \nu_e x_e \left( \frac{9}{4} - \frac{1}{4} \right) = \nu_e - 2\nu_e x_e \approx \nu_e$

b)  $v=0, J: 0 \rightarrow 1 \Rightarrow \nu_b = B_e [2-0] - \frac{1}{2} \alpha_e [2-0] - \bar{D}_e [4-0] = 2B_e - \alpha_e - 4\bar{D}_e$

	$\nu_a$ (THz)	$\nu_b$ (MHz)
$^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$	8.13	7386.24
$^{107}\text{Ag}^{37}\text{Cl}$	7.96	7057.13

(e) (5 puntos) Si hacemos uso de una descripción clásica, ¿cuántas veces por segundo oscila respecto a su distancia de equilibrio una molécula de  $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$  que se encuentra en el estado  $v = 2$ ? ¿Cuántas rotaciones por segundo efectúa la molécula en los estados  $J = 0$  y  $J = 1$ ? ¿En torno a qué eje?

$E_{\text{vib}} \approx h\nu_e(v + \frac{1}{2})$  En la descripción clásica, la frecuencia de oscilación es  $\nu_e$ , independientemente del número cuántico  $v$ . Luego la molécula oscila unos 8.1 billones de veces por segundo.

CLÁSICA:  $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} (I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) = \frac{1}{2} I (\omega_b^2 + \omega_c^2) = \frac{1}{2} I \omega^2$  No hay rotación en torno al eje molecular, para el cual  $I_a = 0$ .

CUÁNTICA:  $E_{\text{rot}} = hB_e J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \Rightarrow \omega^2 = \frac{h^2}{4\pi^2 I^2} J(J+1) \Rightarrow \omega = \frac{h}{I} \sqrt{J(J+1)}$$

$$I = \mu R_e^2 = 26.349 788 \text{ g mol}^{-1} (2.2808 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 \times \frac{1}{6.022 142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2.2761 \times 10^{-38} \text{ g cm}^2$$

$J=0 \Rightarrow \omega=0$  y la molécula está en reposo.

$J=1 \Rightarrow \omega = \frac{1.054 572 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}}{2.2761 \times 10^{-38} \text{ g cm}^2} \sqrt{2} \times \frac{1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2}}{1 \text{ erg}} = 6.552 \times 10^{10} \text{ Hz}$

Velocidad (angular) de rotación en torno a cualquier eje perpendicular al molecular.

3. En la molécula de 1,1-dicloroetano,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , se encuentran las siguientes distancias y ángulos de equilibrio: 1.308 Å (C=C), 1.070 Å (C-H), 1.735 Å (C-Cl), 118.3° (H-C-H) y 114.4° (Cl-C-Cl).

(a) (6 puntos) Utiliza la simetría de la molécula para determinar, en la medida de lo posible, la posición del centro de masas, qué tipo de rotor es la molécula y cuál es la dirección de los ejes propios de inercia.

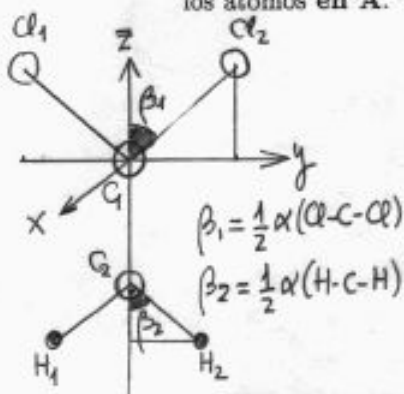
Molécula  $C_{2v}$ . Como no hay ejes  $C_{\neq 2}$  ni  $S_{\neq 2}$  la simetría no dice nada respecto a los momentos de inercia  $\Rightarrow$  Trompo Asimétrico.

Un eje de rotación es  $\parallel C_2$ .

Los otros dos ejes son  $\perp$  a los dos planos  $\hat{\sigma}_v$ .

El CM está situado en algún punto del eje  $C_2$ .

(b) (6 puntos) Tras orientar apropiadamente la molécula determina las coordenadas cartesianas de los átomos en Å.



$$y_{\text{Cl}} = R_{\text{CCl}} \sin \beta_1 = 1.4584 \text{ \AA}$$

$$z_{\text{Cl}} = R_{\text{CCl}} \cos \beta_1 = 0.9399 \text{ \AA}$$

$$y_{\text{H}} = R_{\text{CH}} \sin \beta_2 = 0.9186 \text{ \AA}$$

$$z_{\text{H}} = d_{\text{CC}} + R_{\text{CH}} \cos \beta_2 = 1.8567 \text{ \AA}$$

	x	y	z	masa
Cl <sub>1</sub>	0	-y <sub>Cl</sub>	z <sub>Cl</sub>	m <sub>Cl</sub>
Cl <sub>2</sub>	0	+y <sub>Cl</sub>	z <sub>Cl</sub>	m <sub>Cl</sub>
C <sub>1</sub>	0	0	0	m <sub>C</sub>
C <sub>2</sub>	0	0	-R <sub>CC</sub>	m <sub>C</sub>
H <sub>1</sub>	0	-y <sub>H}</sub>	-z <sub>H}</sub>	m <sub>H</sub>
H <sub>2</sub>	0	+y <sub>H}</sub>	-z <sub>H}</sub>	m <sub>H</sub>
C.M.	0	0	0.4825	2(m <sub>C</sub> +m <sub>Cl</sub> +m <sub>H</sub> )

$$M = 95.9534 \text{ g/mol}$$

Usando  
35Cl, 1H y 12C

Cl <sub>1</sub>	0	-1.4584	0.4574
Cl <sub>2</sub>	0	+1.4584	0.4574
C <sub>1</sub>	0	0	-0.4825
C <sub>2</sub>	0	0	-1.7905
H <sub>1</sub>	0	-0.9186	-2.3391
H <sub>2</sub>	0	+0.9186	-2.3391

(c) (6 puntos) Calcula la matriz de inercia en  $\text{uma \AA}^2$  y diagonalízala. (Si has usado la orientación apropiada es muy fácil.)

Elementos diagonales:  $I_{\xi\xi} = + \sum_{k=1}^6 m_k (r_k^2 - \xi_k^2)$

Elementos no diagonales:  $I_{\xi\eta} = - \sum_k m_k \xi_k \eta_k$

$$I = \begin{bmatrix} 217.37 & 0 & 0 \\ 0 & 66.923 & 0 \\ 0 & 0 & 150.45 \end{bmatrix} \text{ una } \text{\AA}^2$$

Ya es diagonal, como consecuencia de haber empleado la simetría para orientar inicialmente los ejes.

Como es una molécula plana (con  $x=0$  como plano molecular):  $I_{xx} = I_{yy} + I_{zz}$ .

- (d) (6 puntos) Determina los valores principales de inercia, indica cuáles son los ejes de rotación que corresponden a estos valores propios, clasifica la molécula en cuanto a su comportamiento como trompo, y calcula las constantes rotacionales en  $\text{cm}^{-1}$ .

$$I_a = 66.923 \text{ uma } \text{Å}^2 \quad (\text{Eje } a = \text{eje } z)$$

$$I_b = 150.45 \text{ uma } \text{Å}^2 \quad (\text{Eje } b = \text{eje } y)$$

$$I_c = 217.37 \text{ uma } \text{Å}^2 \quad (\text{Eje } c = \text{eje } x)$$

Como anticipábamos por la simetría se trata de un trompo asimétrico.

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} [\text{E}] \frac{10^8 \text{ g}}{10^3 \text{ mol}^{-1}} \times \left(\frac{10^8 \text{ Å}^2}{1 \text{ cm}^2}\right)^2 \times [\text{Na}] \text{ mol}^{-1} \times \frac{10^8 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-2}}{10^8} \times \frac{1}{[c] \text{ cm} \text{ s}^{-1}} [\text{E}] = \frac{16.8576}{[I_a]} \text{ cm}^{-1}$$

$$\left( A = 0.25189 \text{ cm}^{-1} \right) \quad \left( B = 0.11205 \text{ cm}^{-1} \right) \quad \left( C = 0.07755 \text{ cm}^{-1} \right)$$

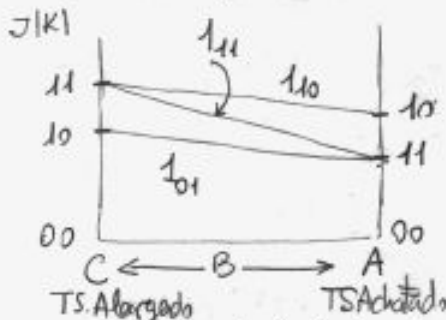


$$A [\text{E}] = \frac{0.505378 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}}{[I_a]}$$

- (e) (5 puntos) Determina la energía y degeneración de los niveles rotacionales con  $J=0$  y  $J=1$ .

( $J=0$ )  $E_{\text{rot}} = 0$   $g_0 = (2J+1)$  ya que  $M$  no influye en la energía.

( $J=1$ ) Hay tres niveles, de energía  $E(J=1) = B+C < A+C < A+B$   
 $J_{01} \quad J_{11} \quad J_{10}$



Cada uno de estos tres niveles tiene degeneración  $g_{J=1} = 3$ .

T.S.M:  $E_{J|K|} = hB J(J+1) \pm hK^2(A-C)$

$E_{\text{rot}}: 0.1896, 0.3294, 0.3639 \text{ cm}^{-1}$   
 $J_{01} \quad J_{11} \quad J_{10}$

- (f) (6 puntos) ¿Qué son las coordenadas de desplazamiento ponderadas, las coordenadas (o modos) normales de vibración, y cuál es la relación entre ambas?

Coordenadas de desplazamiento ponderadas:

$$q_1 = \sqrt{m_1} (x_1 - x_{1e}); \quad q_2 = \sqrt{m_2} (y_1 - y_{1e}); \quad \dots; \quad q_{3N-1} = \sqrt{m_N} (y_N - y_{Ne}); \quad q_{3N} = \sqrt{m_N} (z_N - z_{Ne})$$

donde  $\vec{R}_i = {}^t(x_i, y_i, z_i)$  es la posición instantánea del átomo  $i$ -ésimo, que tiene una masa  $m_i$  y que ocupa la posición  $\vec{R}_{ie}$  en el equilibrio.

Sea  $\underline{U}$  la matriz real y simétrica de constantes de fuerza,  $u_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}\right)_e$ . Sea  $\underline{L}$  la matriz ortogonal que convierte  $\underline{U}$  a una forma diagonal:  ${}^t \underline{L} \underline{U} \underline{L} = \underline{\Lambda}$ , donde  $\Lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$ .

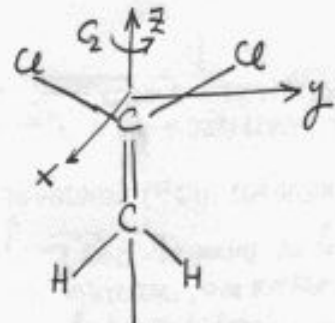
Las coordenadas normales de vibración,  $\underline{Q}$ , se definen de modo que  $\underline{q} = \underline{L} \underline{Q}$

En el modelo armónico cada modo normal representa una forma independiente de vibrar la molécula entera con una frecuencia bien definida.

(g) (15 puntos) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$  indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación  $\Gamma^{3N}$ . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura. Identifica cuántos y cuáles son los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$i, h = 4?$
$A_1$	1	1	1	1	$z; x^2; y^2; z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z; xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$
$\chi^{xyz}$	3	-1	1	1	$2 \cos \theta \pm 1$
$n_a$	6	2	2	6	
$\chi^{3N}$	18	-2	2	6	

$$\hat{\sigma} = \hat{S}_1^1, \theta = 2\pi$$



plano molecular:  $yz$

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	
$\Gamma^{3N}$	6	2	4	6	$\rightarrow \text{suma } 3N = 18$
Trasl.	1	0	1	1	
Rot.	0	1	1	1	
Vibr.	5	1	2	4	Modos activos
Activas IR	$d_z$	NO	$d_x$	$d_y$	11
A. Raman	$x^2, \dots$	$xy$	$xz$	$yz$	12

Hay 11 modos activos en absorción IR y 12 en Raman.

$$\Gamma^{3N} = \sum_k a_k \Gamma^k$$

$$a_k = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^{\text{clases}} \chi_i [\chi_i^{3N}]^* \chi_i^k$$

$$a(A_1) = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 18 + 1 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6) = 6$$

$$a(A_2) = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 18 + 1 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6) = 2$$

$$a(B_1) = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 18 + 1 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6) = 4$$

$$a(B_2) = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 18 + 1 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6) = 6$$