

Química Física Avanzada II

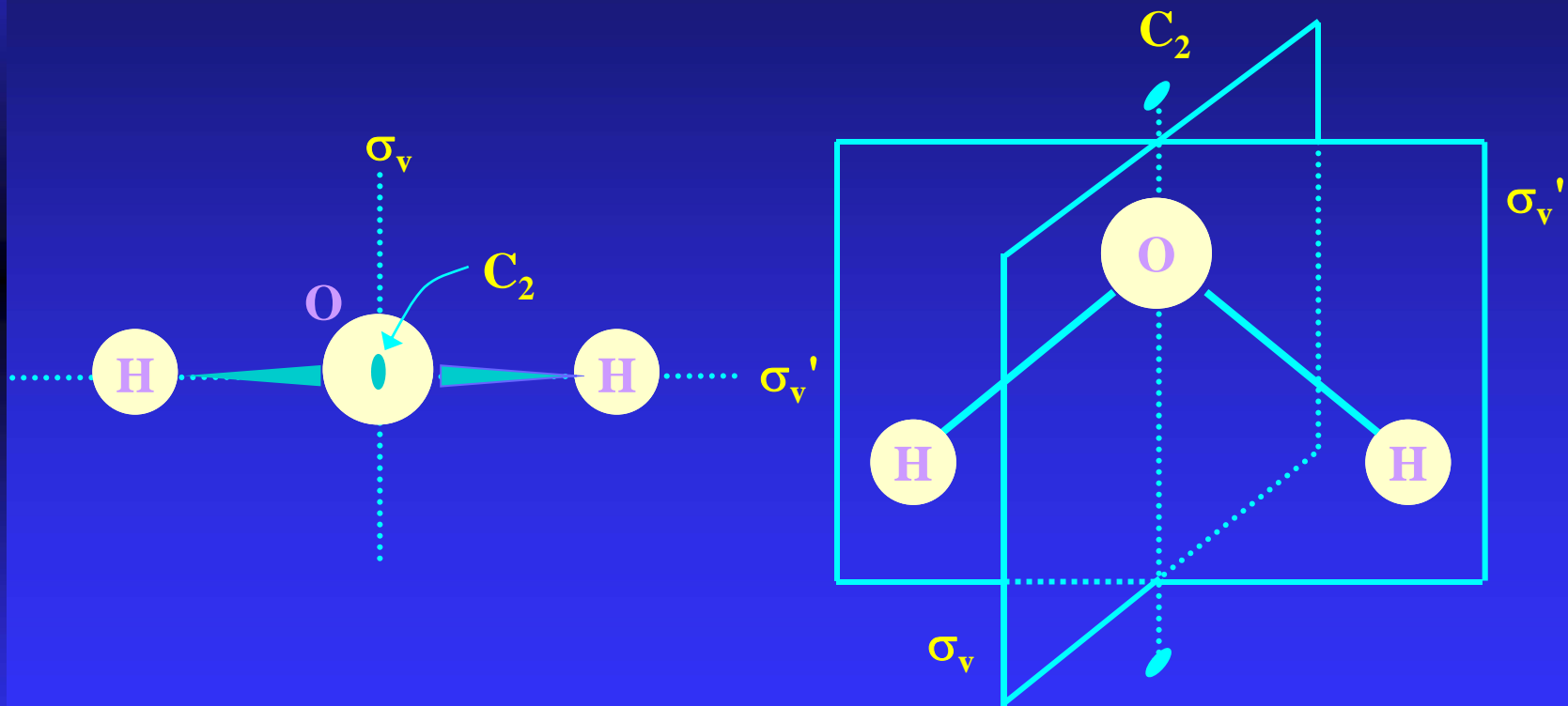
Tema 2. Simetría molecular

■ Tipos de elementos de simetría

<i>ELEMENTO DE SIMETRÍA</i>	<i>SÍMBOLO</i>	<i>OPERACIONES DE SIMETRÍA</i>
<i>Identidad</i>	<i>I</i>	\hat{I}
<i>Eje de rotación</i>	C_n	$\hat{C}_n^k \Rightarrow \hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n \equiv \hat{I}$
<i>Plano de simetría</i>	σ	$\hat{\sigma} \Rightarrow \begin{cases} \hat{\sigma}_h \\ \hat{\sigma}_v \\ \hat{\sigma}_d \end{cases}$
<i>Inversión</i>	<i>i</i>	\hat{i}
<i>Eje de rotación-reflexión</i>	S_n	$\hat{S}_n^k \Rightarrow \begin{cases} \hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n \equiv \hat{I} & n \text{ par} \\ \hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n, \dots, \hat{S}_n^{2n} \equiv \hat{I} & n \text{ impar} \end{cases}$

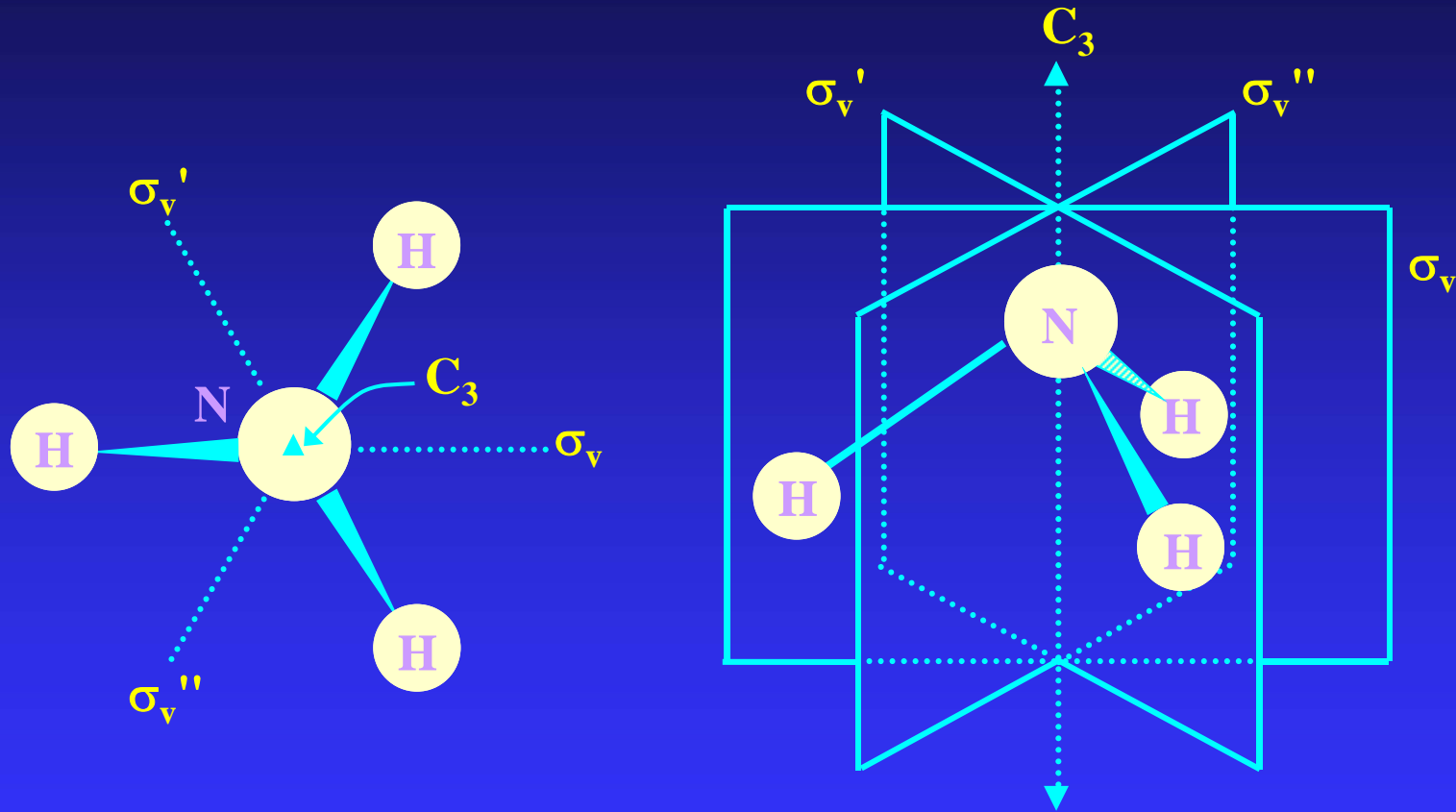
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: H_2O



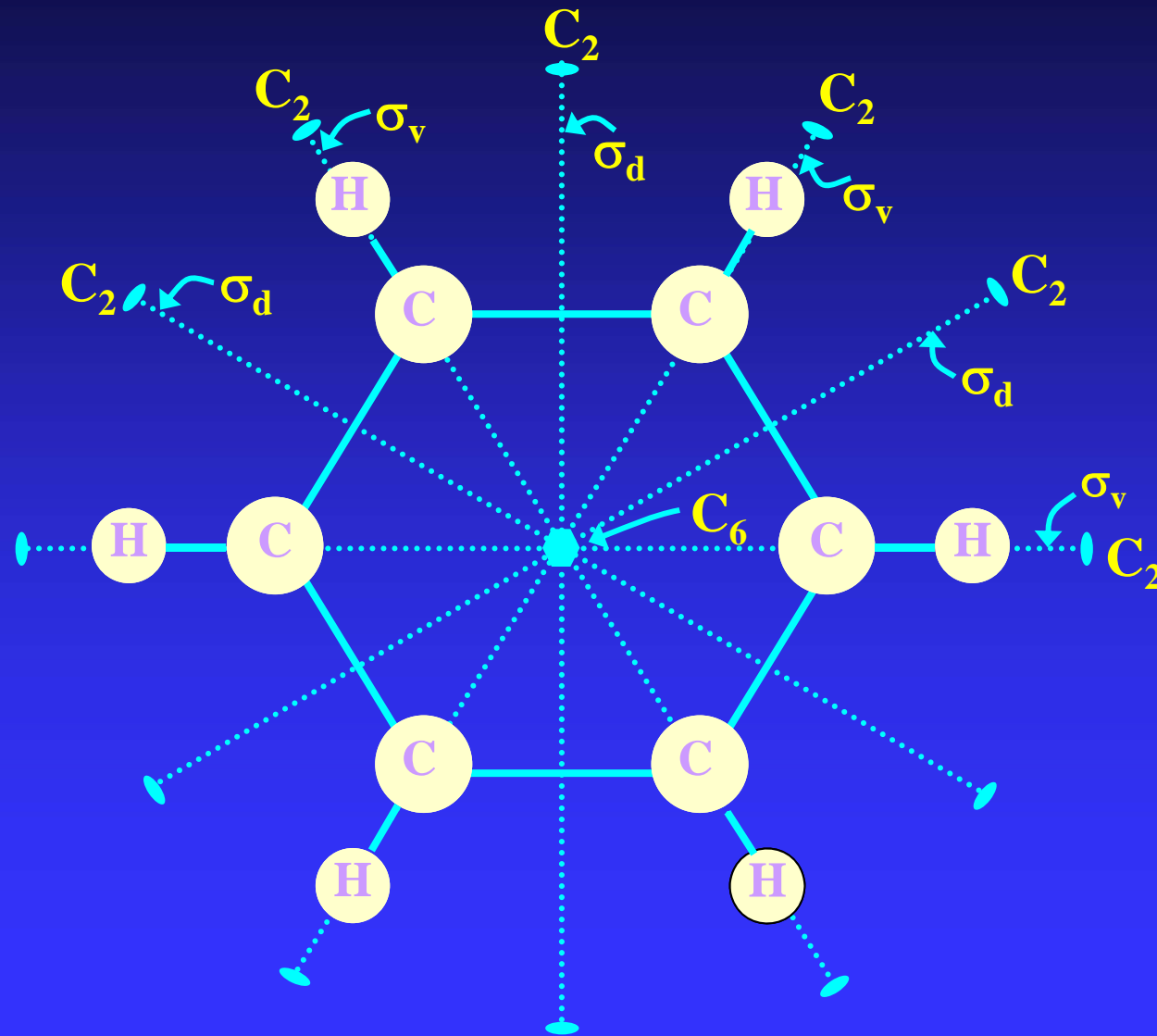
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: NH_3



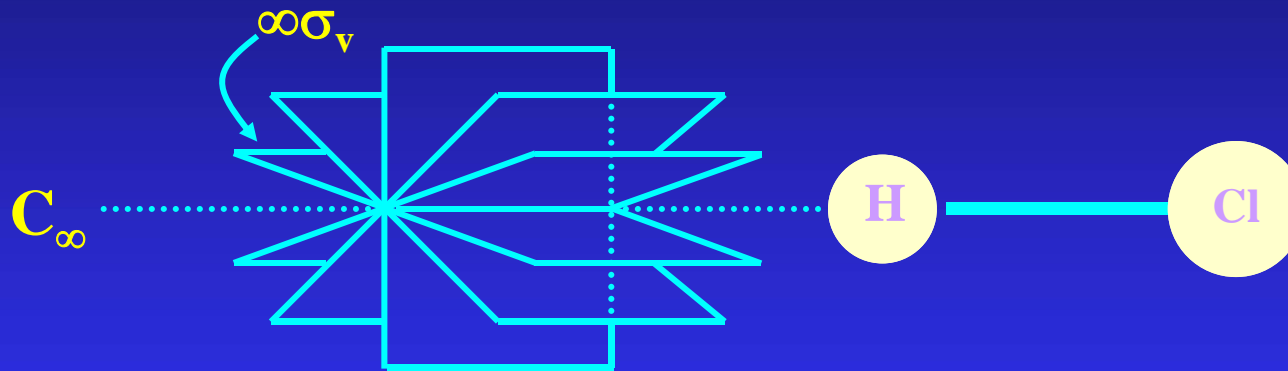
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: C_6H_6



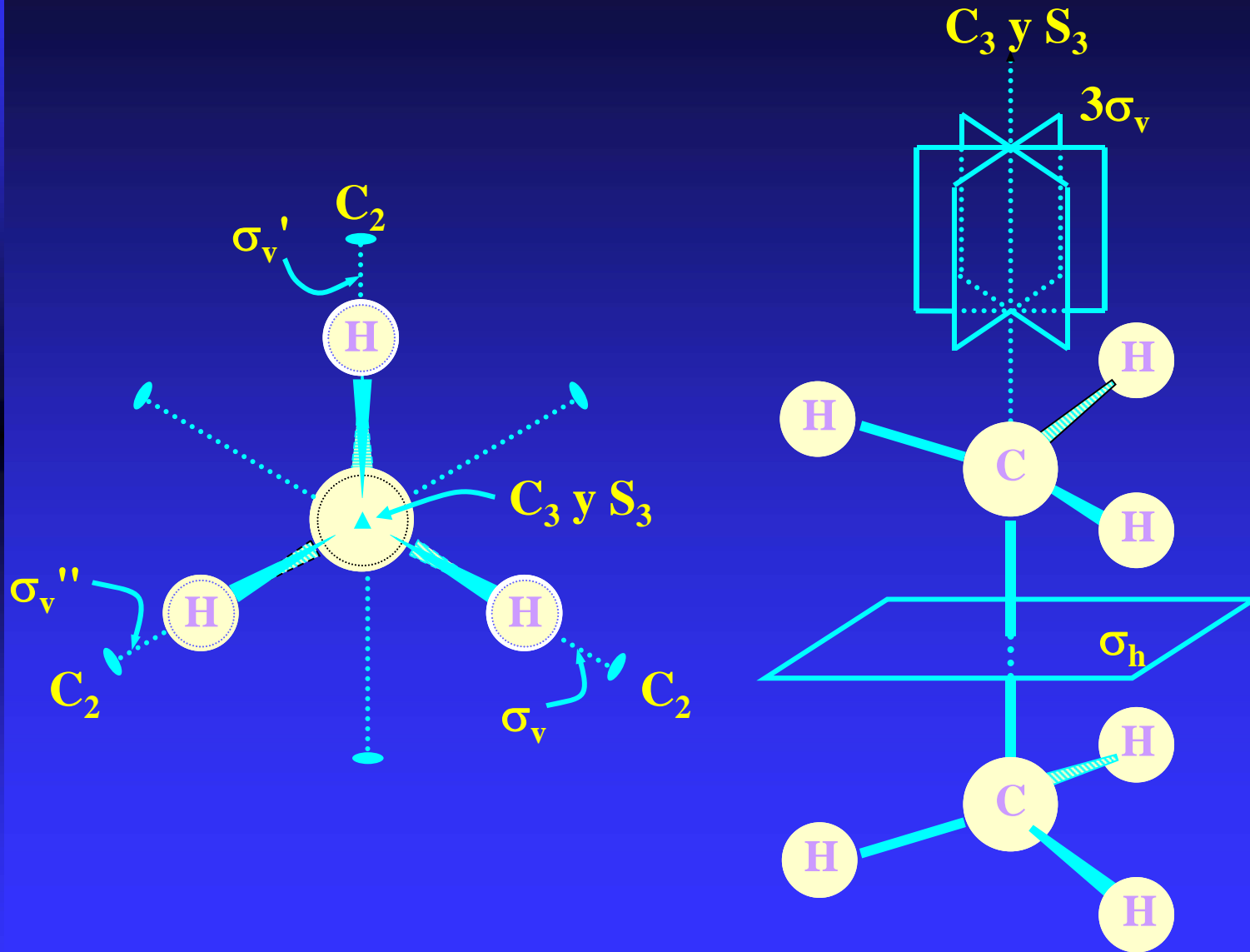
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ *Ejemplo: HCl*



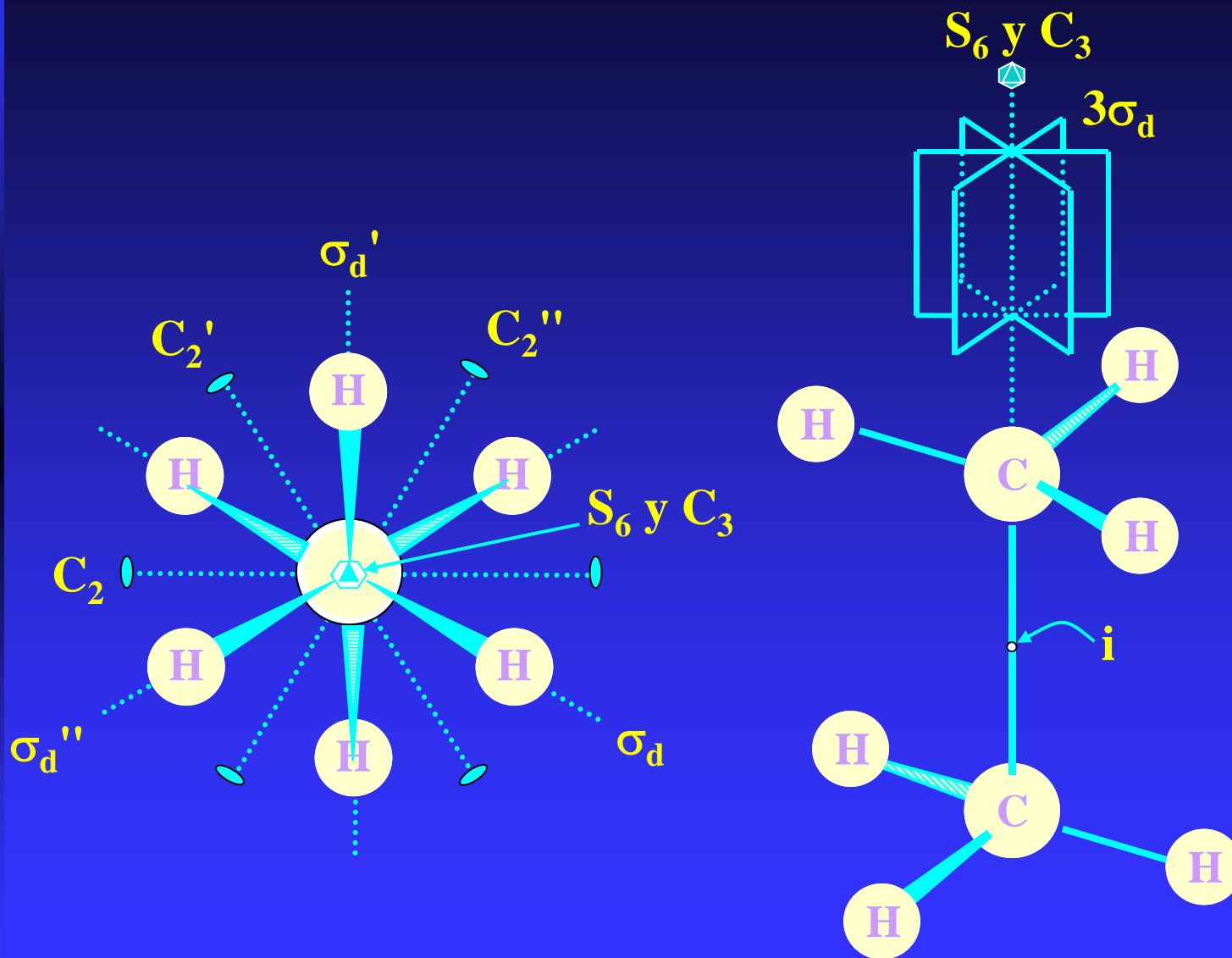
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: C_2H_6 (eclipsado)



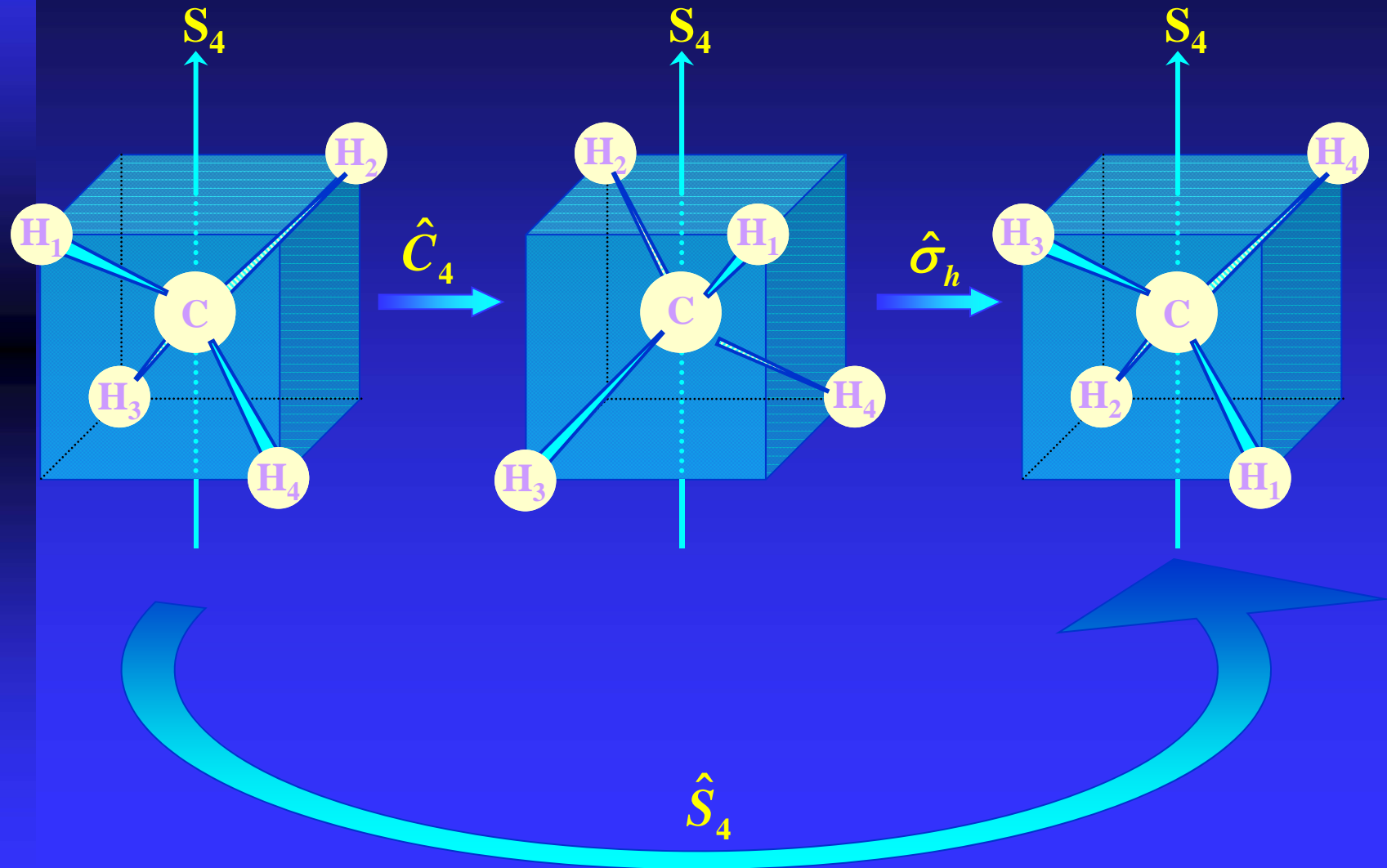
2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: C_2H_6 (alternado)



2.1. Elementos y operaciones de simetría

◆ Ejemplo: Rotación impropia en el CH_4



◆ *Propiedades de un grupo*

✓ *Cierre* *Si $A \in G, B \in G$ y $A \otimes B = R \Rightarrow R \in G$*

✓ *Existencia de elemento identidad* $A \otimes I = I \otimes A = A$

✓ *Existencia de elemento inverso* $A \otimes A^{-1} = A^{-1} \otimes A = I$

✓ *Propiedad asociativa* $A \otimes (B \otimes C) = (A \otimes B) \otimes C$

◆ *Grupo abeliano*

✓ *Propiedad conmutativa* $A \otimes B = B \otimes A$

◆ *Orden de un grupo $h \Leftrightarrow n^\circ$ de elementos del grupo*

■ Elementos conjugados

$$B = X^{-1} \otimes A \otimes X$$

◆ Propiedades

- ✓ Reflexiva $A = X^{-1} \otimes A \otimes X$
- ✓ Simétrica Si $B = X^{-1} \otimes A \otimes X \Rightarrow A = X \otimes B \otimes X^{-1}$
- ✓ Transitiva Si $\begin{cases} A = X^{-1} \otimes B \otimes X \\ B = X^{-1} \otimes C \otimes X \end{cases} \Rightarrow A = X^{-1} \otimes C \otimes X$

◆ Clase

Subconjunto formado por todos los elementos del grupo que son conjugados entre sí.

- ◆ Grupos isomorfos $\begin{cases} G \subset A, B, C, K & A \otimes B = C \\ G' \subset A', B', C', K & A' \otimes B' = C' \end{cases}$

■ Grupo de simetría

✓ *Elementos del grupo* \Rightarrow *Las operaciones de simetría*

Ejemplos:

	<i>Elementos de simetría</i>	<i>Elementos del grupo de simetría</i>
H_2O	$I, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$	$\hat{I}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v$
NH_3	$I, C_3, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$	$\hat{I}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v$

✓ *Producto* $\hat{R}\hat{S} \Rightarrow$ *Aplicar primero* \hat{S} *y después* \hat{R}

✓ *Tabla de multiplicar*

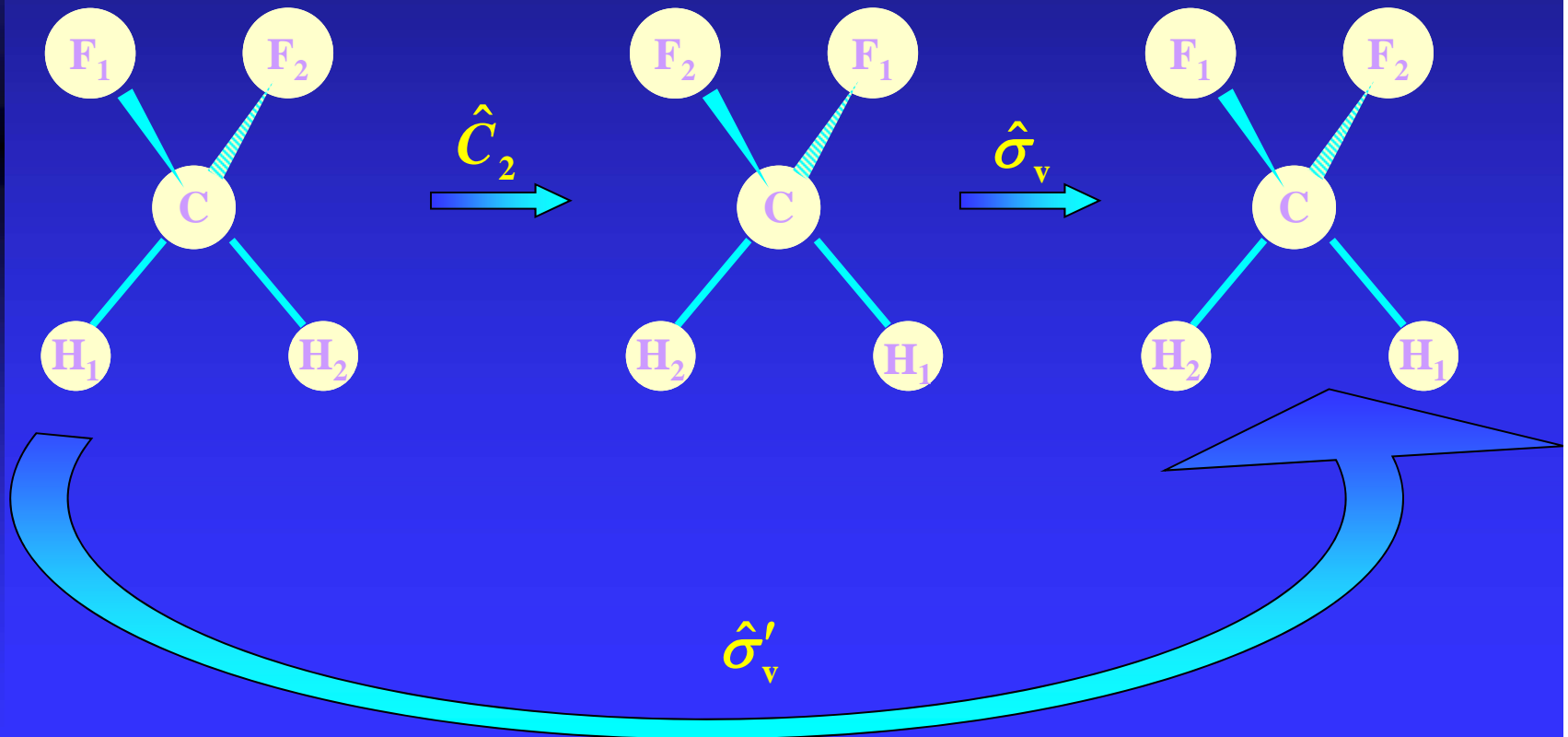
	\hat{R}	\hat{S}	\hat{T}
\hat{R}	$\hat{R}\hat{R}$	$\hat{R}\hat{S}$	$\hat{R}\hat{T}$
\hat{S}	$\hat{S}\hat{R}$	$\hat{S}\hat{S}$	$\hat{S}\hat{T}$
\hat{T}	$\hat{T}\hat{R}$	$\hat{T}\hat{S}$	$\hat{T}\hat{T}$

2.2. Grupos puntuales de simetría

◆ Ejemplo CF_2H_2 :

Operaciones de simetría: $\hat{I}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v$

Producto de operaciones de simetría: $\hat{\sigma}_v \otimes \hat{C}_2 = \hat{\sigma}'_v$



2.2. Grupos puntuales de simetría

◆ Ejemplo CF_2H_2 :

✓ Cierre

	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{I}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{C}_2	\hat{C}_2	\hat{I}	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	\hat{I}	\hat{C}_2
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	\hat{C}_2	\hat{I}

✓ Existencia de elemento identidad $\hat{C}_2 \otimes \hat{I} = \hat{I} \otimes \hat{C}_2 = \hat{C}_2$

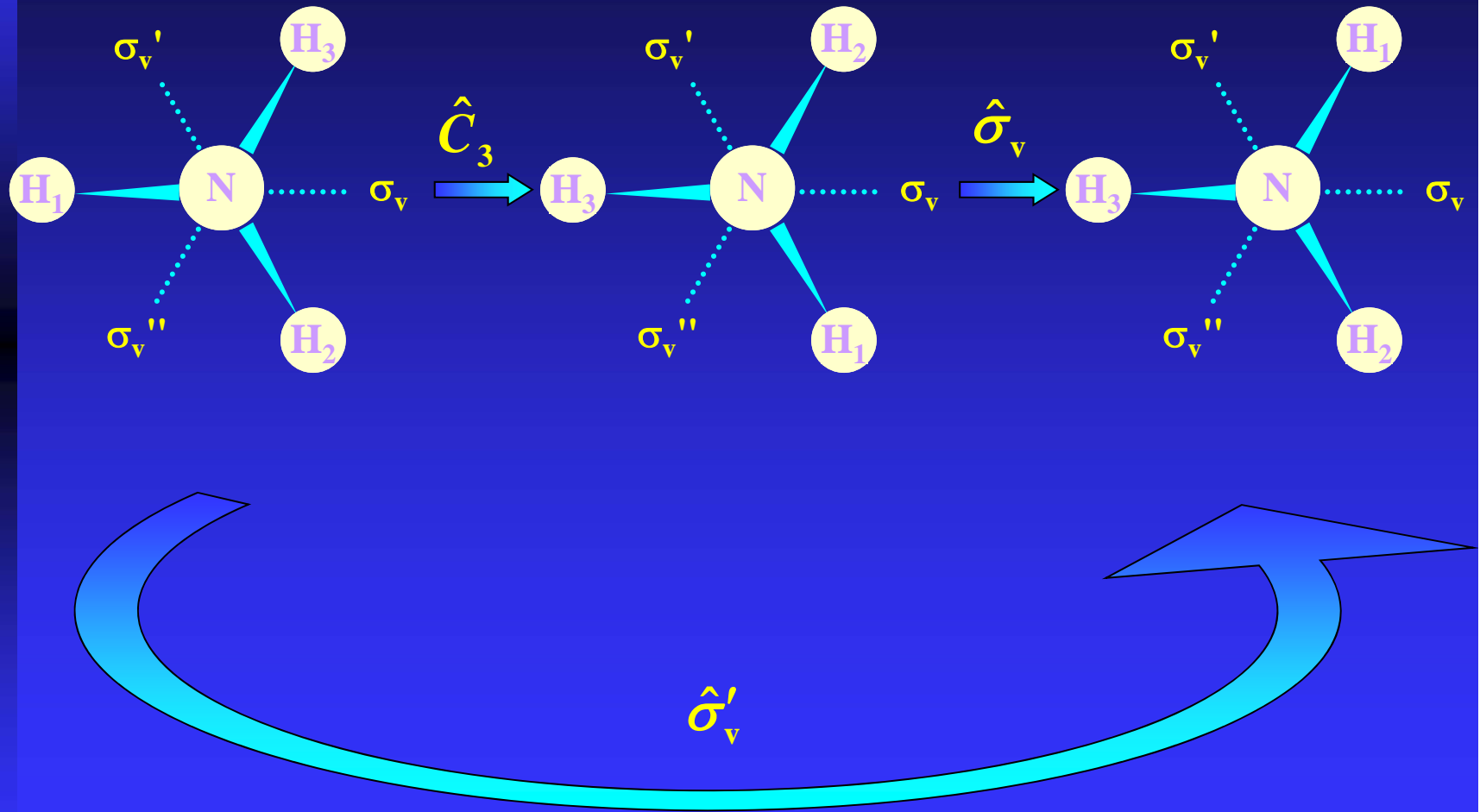
✓ Existencia de elemento inverso $\hat{C}_2 \otimes \hat{C}_2 = \hat{I}$

✓ Propiedad asociativa $\hat{C}_2 \otimes (\hat{\sigma}_v \otimes \hat{\sigma}'_v) = (\hat{C}_2 \otimes \hat{\sigma}_v) \otimes \hat{\sigma}'_v$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2 \otimes \hat{C}_2 &= \hat{\sigma}'_v \otimes \hat{\sigma}'_v \\ \hat{I} &= \hat{I} \end{aligned}$$

2.2. Grupos puntuales de simetría

◆ Ejemplo NH_3 : Producto de operaciones de simetría



■ Notación de Schönflies

<i>Grupo Puntual</i>	<i>Elementos de simetría</i>	<i>Grupo Puntual</i>	<i>Elementos de simetría</i>
C_s	<i>Un plano de simetría</i>	D_{nd}	<i>Como D_n más n planos σ_d</i>
C_n	<i>Un eje de orden n</i>	D_{nh}	<i>Como D_n más σ_h y n planos σ_v</i>
S_n	<i>Un eje impropio de orden n par</i>	T	<i>Tres ejes $C_2 \perp$ entre sí, $4C_3$ y $4C'_3$ independientes</i>
C_{nv}	<i>Un eje principal C_n más n planos σ_v</i>	T_d	<i>Como T más $6\sigma_d$ y $6S_4$, los $8C_3$ equivalentes</i>
C_{nh}	<i>Un eje principal C_n más un plano σ_h</i>	O	<i>$8C_3$, $6C_2$, $3C'_2$ y $6C_4$</i>
D_n	<i>Un eje principal C_n más n $C_2 \perp C_n$</i>	O_h	<i>Como O más un i</i>

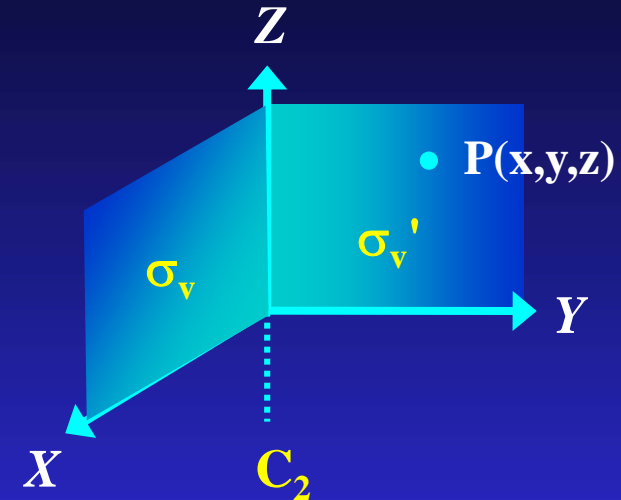
■ Matrices de transformación de coordenadas

$$x' = c_{11}x + c_{12}y + c_{13}z$$

$$y' = c_{21}x + c_{22}y + c_{23}z$$

$$z' = c_{31}x + c_{32}y + c_{33}z$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



$$C_{2v} \left\{ \begin{array}{ll} \hat{I} \Rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} & \hat{C}_2 \Rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ \hat{\sigma}_v \Rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} & \hat{\sigma}'_v \Rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

■ Representación Γ_3 del grupo C_{2v}

Grupo C_{2v}

Grupo de matrices de orden 3

$$\hat{I}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\bar{I}(3), \quad \bar{C}_2(3), \quad \bar{\sigma}_v(3), \quad \bar{\sigma}'_v(3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{C}_2 \otimes \hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}'_v \\ \bar{C}_2(3) \otimes \bar{\sigma}_v(3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \bar{\sigma}'_v(3) \end{array} \right.$$

Las matrices de transformación forman un grupo isomorfo al de las operaciones de simetría. Se dice que forman una representación de orden 3, Γ_3 , del grupo C_{2v}

■ Representaciones reducibles e irreducibles

Grupo de matrices de orden 3

*Grupo de elementos (1,1)
de las matrices de orden 3*

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \mathbf{-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \mathbf{-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \mathbf{(1)} & \mathbf{(-1)} & \mathbf{(1)} & \mathbf{(-1)} \\ \bar{I}(3), & \bar{C}_2(3), & \bar{\sigma}_v(3), & \bar{\sigma}'_v(3) \end{matrix}$$

$$\bar{I}(1), \bar{C}_2(1), \bar{\sigma}_v(1), \bar{\sigma}'_v(1)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \hat{C}_2 \otimes \hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}'_v & \text{Grupo } C_{2v} \\ \bar{C}_2(3) \otimes \bar{\sigma}_v(3) = \bar{\sigma}'_v(3) & \text{Representación } \Gamma_3 \\ \bar{C}_2(1) \otimes \bar{\sigma}_v(1) = (-1)(1) = (-1) = \bar{\sigma}'_v(1) & \text{Representación } \Gamma_1 \end{array} \right.$$

Los tres grupos, C_{2v} , Γ_3 y Γ_1 , son isomorfos

La representación Γ_3 es una representación reducible del grupo C_{2v}

La representación Γ_1 es una representación irreducible del grupo C_{2v}

■ Tabla de caracteres del grupo C_{2v}

C_{2v}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}
	I		II		III	IV

- I.** *Símbolos de Mulliken*
- II.** *Caracteres (trazas) de las representaciones irreducibles del grupo*
- III.** *Representaciones irreducibles según las cuales se transforman las traslaciones y rotaciones*
- IV.** *Representaciones irreducibles según las cuales se transforman las componentes del tensor de polarizabilidad*

■ Símbolos de Mulliken

- ✓ Representaciones monodimensionales ⇒ **A ó B**
- Representaciones bidimensionales ⇒ **E**
- Representaciones tridimensionales ⇒ **T (a veces F)**

- ✓ Representaciones monodimensionales simétricas respecto a C_n ⇒ **A**
- Representaciones monodimensionales antisimétricas respecto a C_n ⇒ **B**

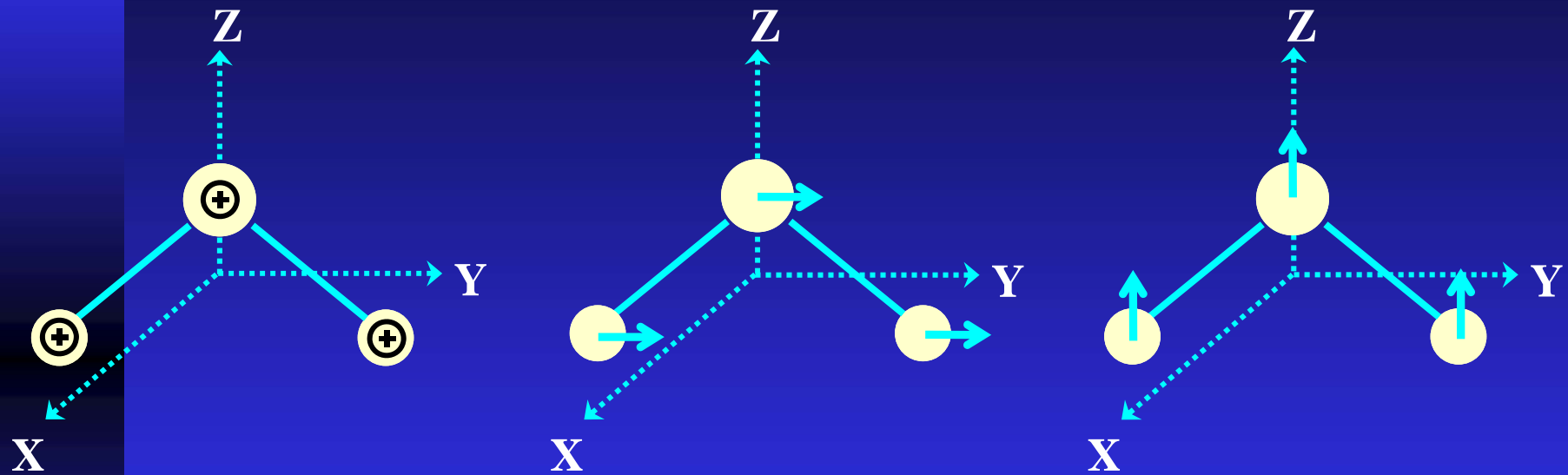
- ✓ Representaciones simétricas respecto a un $C_2 \perp$ al eje principal ⇒ **subíndice 1**
- Representaciones antisimétricas respecto a un $C_2 \perp$ al eje principal ⇒ **subíndice 2**
- (Si no existe un $C_2 \perp$ al eje principal los subíndices 1 y 2 se añaden para designar simetría o antisimetría con respecto a un σ_v)

- ✓ Representaciones simétricas respecto a un σ_h ⇒ **'**
- Representaciones antisimétricas respecto a un σ_h ⇒ **"**

- ✓ Representaciones simétricas respecto a un i ⇒ **subíndice g**
- Representaciones antisimétricas respecto a un i ⇒ **subíndice u**

2.4. Tablas de caracteres

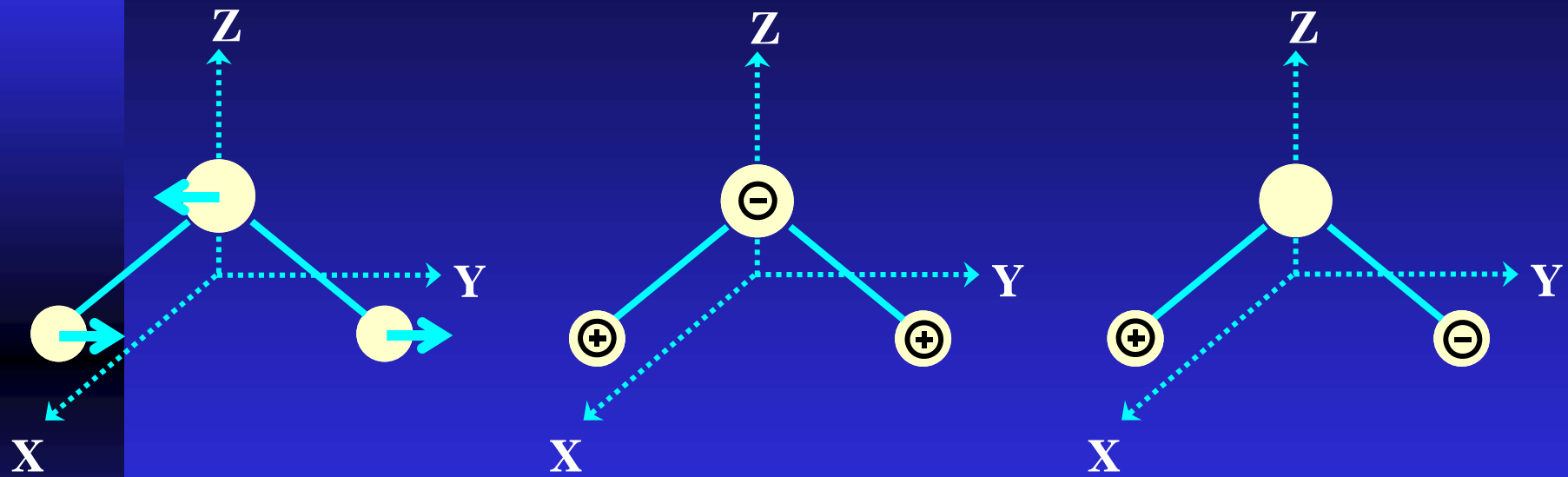
◆ *Molécula H_2O : Descripción aproximada de las traslaciones*



$$T_x \Rightarrow B_1$$

$$T_y \Rightarrow B_2$$

$$T_z \Rightarrow A_1$$

◆ *Molécula H_2O : Descripción aproximada de las rotaciones*

$$R_x \Rightarrow B_2$$

$$R_y \Rightarrow B_1$$

$$R_z \Rightarrow A_2$$

2.5. Descomposición de una representación reducible en irreducibles

■ Suma directa

$$\Gamma = c_1\Gamma_1 \oplus c_2\Gamma_2 \oplus c_s\Gamma_s$$

$$c_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

Ej. : Representación reducible de dimensión 3 del grupo C_{2v}

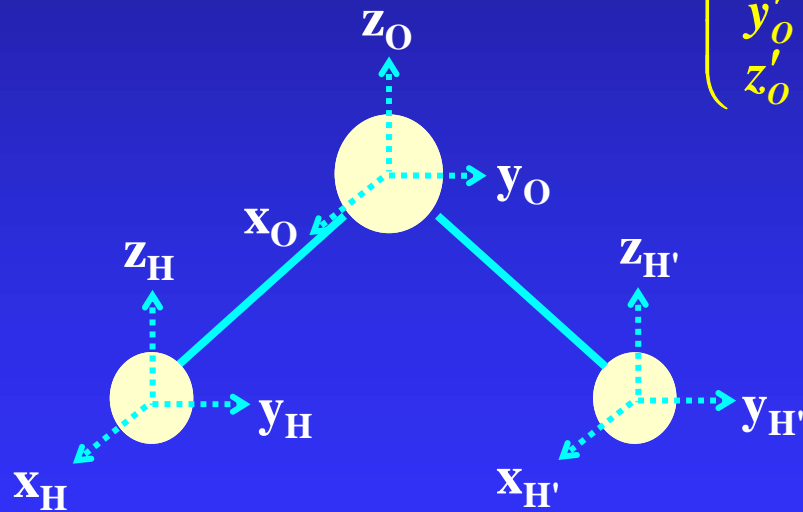
C_{2v}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x
Γ_3	3	-1	1	1	

$$\Gamma = 1A_1 \oplus 1B_1 \oplus 1B_2$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ Molécula H_2O : Matriz $3N$ -dimensional \hat{I}

$$\hat{I} \Rightarrow \begin{pmatrix} x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_{H'} \\ y'_{H'} \\ z'_{H'} \\ x'_O \\ y'_O \\ z'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_{H'} \\ y_{H'} \\ z_{H'} \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$$

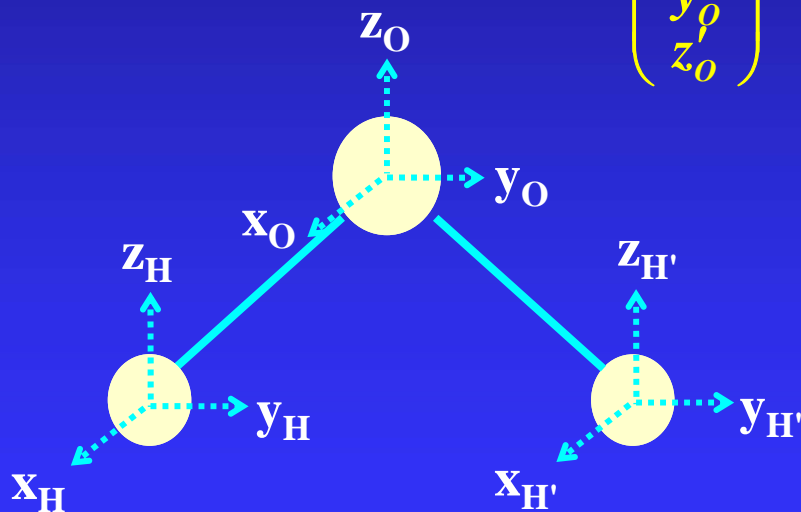


$$\chi_{3N}(\hat{I}) = 9$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ Molécula H_2O : Matriz $3N$ -dimensional \hat{C}_2

$$\hat{C}_2 \Rightarrow \begin{pmatrix} x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_{H'} \\ y'_{H'} \\ z'_{H'} \\ x'_O \\ y'_O \\ z'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_{H'} \\ y_{H'} \\ z_{H'} \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$$

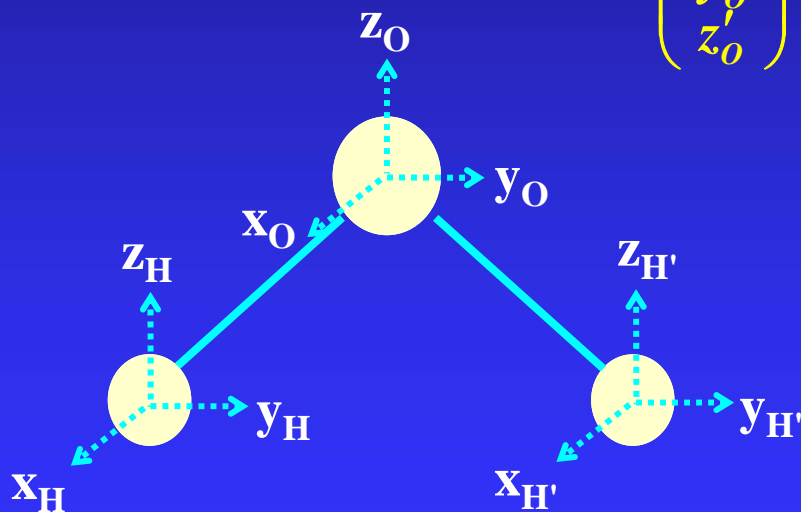


$$\chi_{3N}(\hat{C}_2) = -1$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ Molécula H_2O : Matriz $3N$ -dimensional $\hat{\sigma}_v$

$$\hat{\sigma}_v \Rightarrow \begin{pmatrix} x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_{H'} \\ y'_{H'} \\ z'_{H'} \\ x'_O \\ y'_O \\ z'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_{H'} \\ y_{H'} \\ z_{H'} \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$$

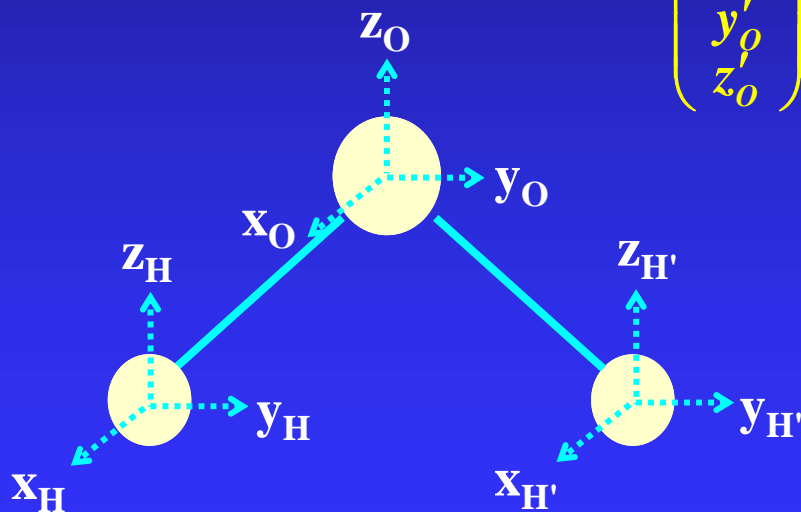


$$\chi_{3N}(\hat{\sigma}_v) = 1$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ Molécula H_2O : Matriz $3N$ -dimensional $\hat{\sigma}'_v$

$$\hat{\sigma}'_v \Rightarrow \begin{pmatrix} x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_{H'} \\ y'_{H'} \\ z'_{H'} \\ x'_O \\ y'_O \\ z'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_{H'} \\ y_{H'} \\ z_{H'} \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$$



$$\chi_{3N}(\hat{\sigma}'_v) = 3$$

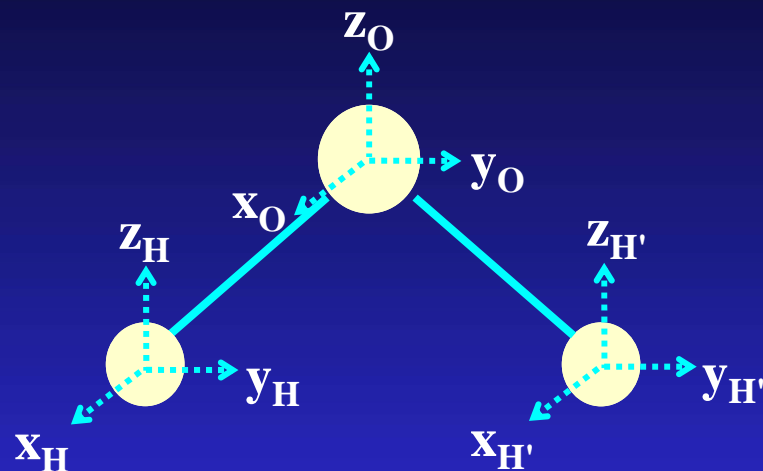
2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

■ Obtención de la representación reducible 3N-dimensional

- ✓ *Cada vector de desplazamiento que se mueve hacia otro átomo por efecto de R contribuye con 0 al $\chi_{3N}(R)$*
- ✓ *Cada vector que permanece inmóvil por la operación de simetría R da una contribución de $+1$*
- ✓ *Cada vector que cambia de sentido sin cambiar de núcleo contribuye con -1*
- ✓ *Si un vector de desplazamiento se transforma en una combinación lineal de vectores de desplazamiento situados sobre el mismo átomo contribuye con un valor igual al de **su coeficiente** en la combinación lineal*

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula H_2O : Representación $3N$ -dimensional*



$$\chi_{3N}(I) = 9 \times 1 = 9$$

$$\chi_{3N}(C_2) = 6 \times 0 - 1 - 1 + 1 = -1$$

$$\chi_{3N}(\sigma_v(xz)) = 6 \times 0 + 1 - 1 + 1 = 1$$

$$\chi_{3N}(\sigma'_v(yz)) = 3 \times (-1 + 1 + 1) = 3$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ Molécula H_2O : Representación 3N-dimensional

C_{2v}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x
Γ_{3N}	9	-1	1	3	

$$c_{A_1} = \frac{1}{4} [9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1] = 3$$

$$c_{A_2} = \frac{1}{4} [9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) + 3 \times (-1)] = 1$$

$$c_{B_1} = \frac{1}{4} [9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times (-1)] = 2$$

$$c_{B_2} = \frac{1}{4} [9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1] = 3$$

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula H_2O : Representación vibracional*

C_{2v}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x
Γ_{3N}	9	-1	1	3	

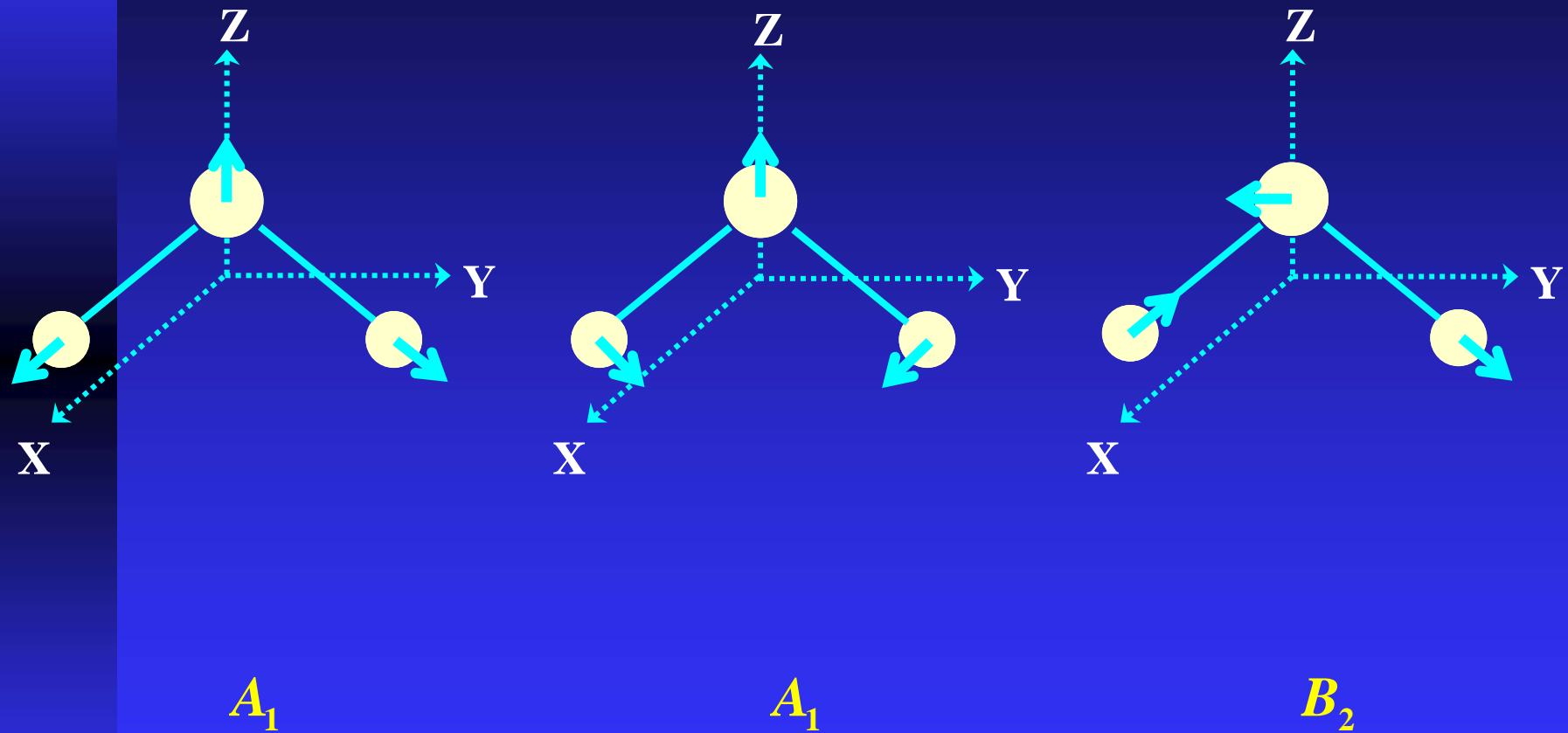
$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

$$\Gamma_{T+R} = A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$$

$$\Gamma_V = 2A_1 \oplus B_2$$

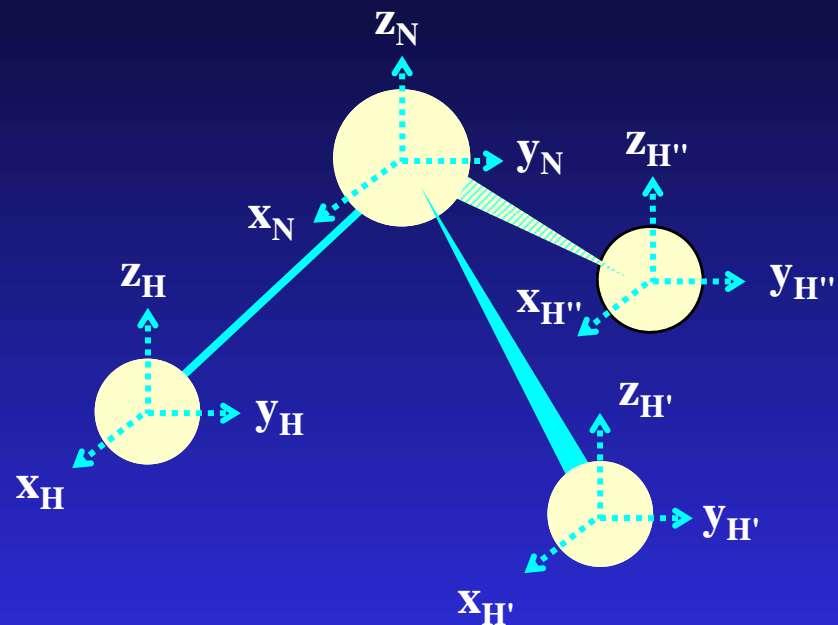
2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula H_2O : Descripción aproximada de las vibraciones*



2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula NH_3 : Representación $3N$ -dimensional*



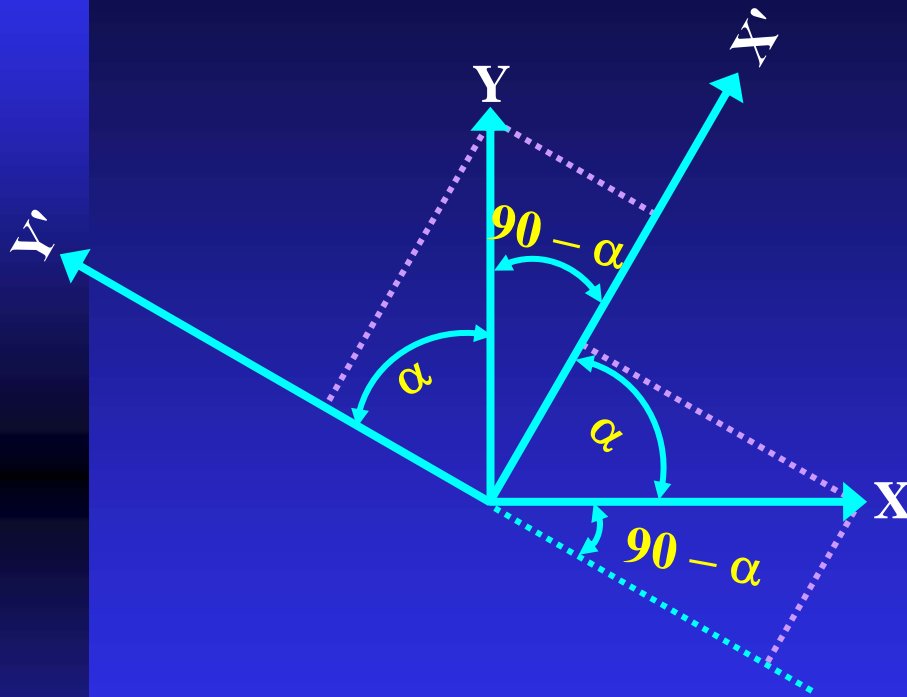
$$\chi_{3N}(I) = 12 \times 1 = 12$$

$$\chi_{3N}(\sigma_v) = 6 \times 0 + 2 \times (1 + 1 - 1) = 2$$

$$\chi_{3N}(C_3) = 9 \times 0 + 1 + ?$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

✓ Contribución de un giro de α grados



$$x' = x \cos \alpha + y \cos(90 - \alpha)$$

$$y' = -x \cos(90 - \alpha) + y \cos \alpha$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Para $\alpha = 120^\circ$:

$$\chi_{3N}(C_3) = 9 \times 0 + 1 + \cos 120 + \cos 120 = 0$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula NH_3 : Representación $3N$ -dimensional*

C_{3v}	\hat{I}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$
Γ_{3N}	12	0	2	

$$c_{A_1} = \frac{1}{6} [12 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 2 \times 1] = 3$$

$$c_{A_2} = \frac{1}{6} [12 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 2 \times (-1)] = 1$$

$$c_E = \frac{1}{6} [12 \times 2 + 2 \times 0 \times (-1) + 3 \times 2 \times 0] = 4$$

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$$

2.6. La representación del espacio de configuración Γ_{3N}

◆ *Molécula NH_3 : Representación vibracional*

C_{3v}	\hat{I}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$
Γ_{3N}	12	0	2	

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$$

$$\Gamma_{T+R} = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$$

$$\Gamma_v = 2A_1 \oplus 2E$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

■ Base de funciones

$$\hat{R}\psi_i = \sum_j r_{ji} \psi_j \quad \hat{S}\psi_j = \sum_k s_{kj} \psi_k$$

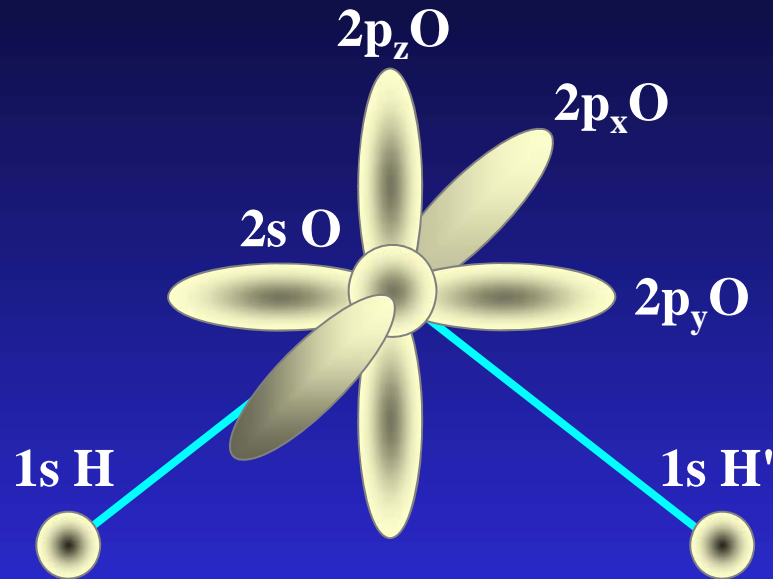
$$\hat{S} \hat{R} \psi_i = \hat{S} \sum_j r_{ji} \psi_j = \sum_j r_{ji} \hat{S} \psi_j = \sum_j r_{ji} \sum_k s_{kj} \psi_k$$

$$\hat{S} \hat{R} \psi_i = \sum_k \left(\sum_j s_{kj} r_{ji} \right) \psi_k = \sum_k t_{ki} \psi_k = \hat{T} \psi_i \quad t_{ki} = \sum_j s_{kj} r_{ji}$$

$$\text{Grupos isomorfos} \begin{cases} G \Rightarrow R, S, T, \mathbf{L} & S R = T \\ G' \Rightarrow r_{ji}, s_{kj}, t_{ki}, \mathbf{L} & s_{kj} r_{ji} = t_{ki} \end{cases}$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

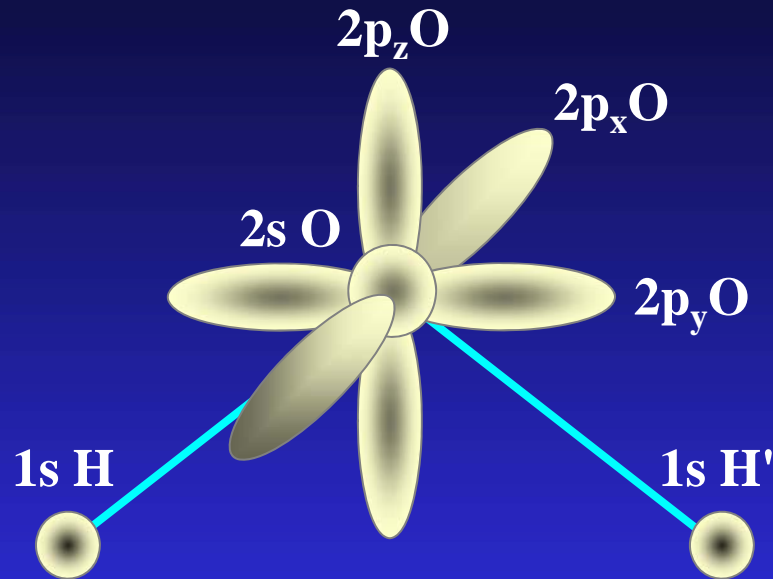
◆ Molécula H_2O : Matriz de transformación de O.A. \bar{I}



$$\hat{I} \Rightarrow \begin{pmatrix} 2s'O \\ 2p'_xO \\ 2p'_yO \\ 2p'_zO \\ 1s'H \\ 1s'H' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2sO \\ 2p_xO \\ 2p_yO \\ 2p_zO \\ 1sH \\ 1sH' \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{I}) = 6$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

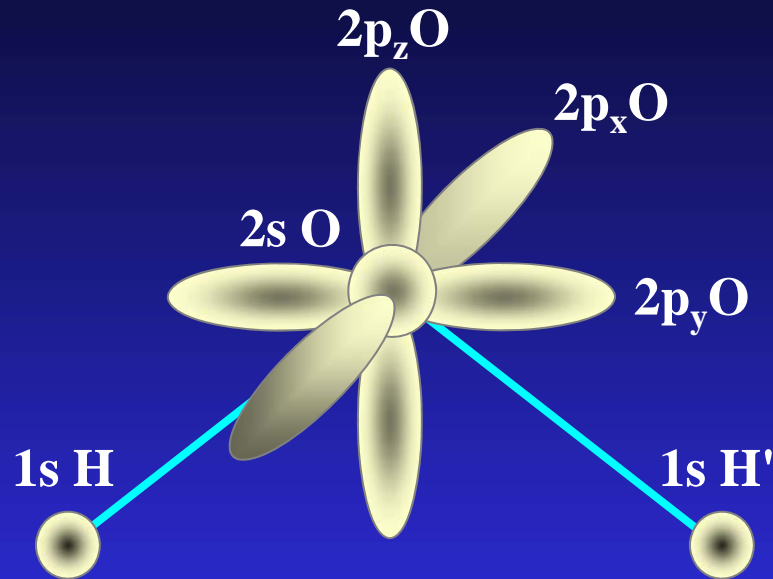
◆ *Molécula H_2O : Matriz de transformación de O.A. \hat{C}_2*



$$\hat{C}_2 \Rightarrow \begin{pmatrix} 2s'O \\ 2p'_x O \\ 2p'_y O \\ 2p'_z O \\ 1s'H \\ 1s'H' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2sO \\ 2p_x O \\ 2p_y O \\ 2p_z O \\ 1sH \\ 1sH' \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{C}_2) = 0$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

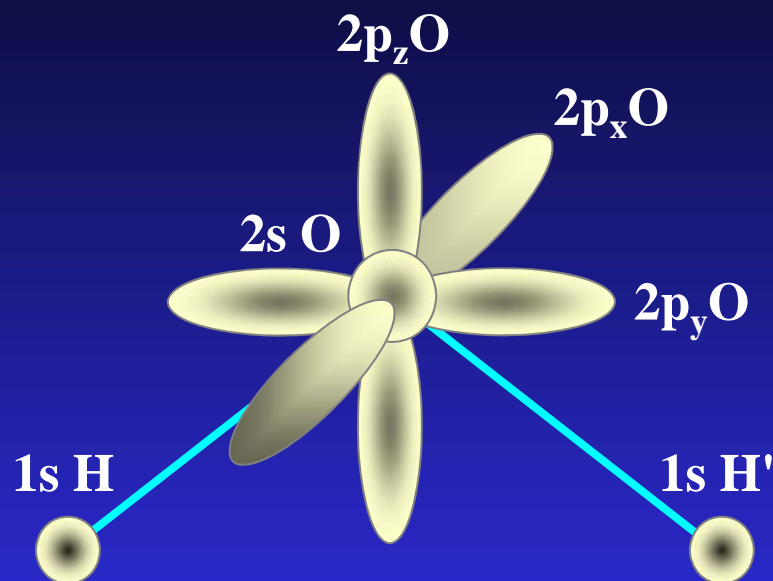
◆ Molécula H_2O : Matriz de transformación de O.A. $\hat{\sigma}_v$



$$\hat{\sigma}_v \Rightarrow \begin{pmatrix} 2s'O \\ 2p'_x O \\ 2p'_y O \\ 2p'_z O \\ 1s'H \\ 1s'H' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2sO \\ 2p_x O \\ 2p_y O \\ 2p_z O \\ 1sH \\ 1sH' \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{\sigma}_v) = 2$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

◆ *Molécula H₂O: Matriz de transformación de O.A. $\hat{\sigma}'_v$*



$$\hat{\sigma}'_v \Rightarrow \begin{pmatrix} 2s'O \\ 2p'_x O \\ 2p'_y O \\ 2p'_z O \\ 1s'H \\ 1s'H' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2sO \\ 2p_x O \\ 2p_y O \\ 2p_z O \\ 1sH \\ 1sH' \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{\sigma}'_v) = 4$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

■ Obtención de la representación del conjunto de orbitales atómicos Γ_{OA}

- ✓ *Cada O.A. que se mueve hacia otro átomo por efecto de R contribuye con 0 al $\chi_{OA}(R)$*
- ✓ *Cada O.A. que permanece inmóvil por la operación de simetría R da una contribución de $+1$*
- ✓ *Cada O.A. que cambia de sentido sin cambiar de núcleo contribuye con -1*
- ✓ *Si un O.A. se transforma en una combinación lineal de O.A. situados sobre el mismo átomo contribuye con un valor igual al de *su coeficiente* en la combinación lineal*

2.7. La representación de un conjunto de funciones

◆ *Molécula H₂O: Representación Γ_{OA}*

C_{2v}	\hat{I}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x
Γ_{OA}	6	0	2	4	

$$c_{A_1} = \frac{1}{4} [6 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times 1 + 4 \times 1] = 3$$

$$c_{A_2} = \frac{1}{4} [6 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times (-1) + 4 \times (-1)] = 0$$

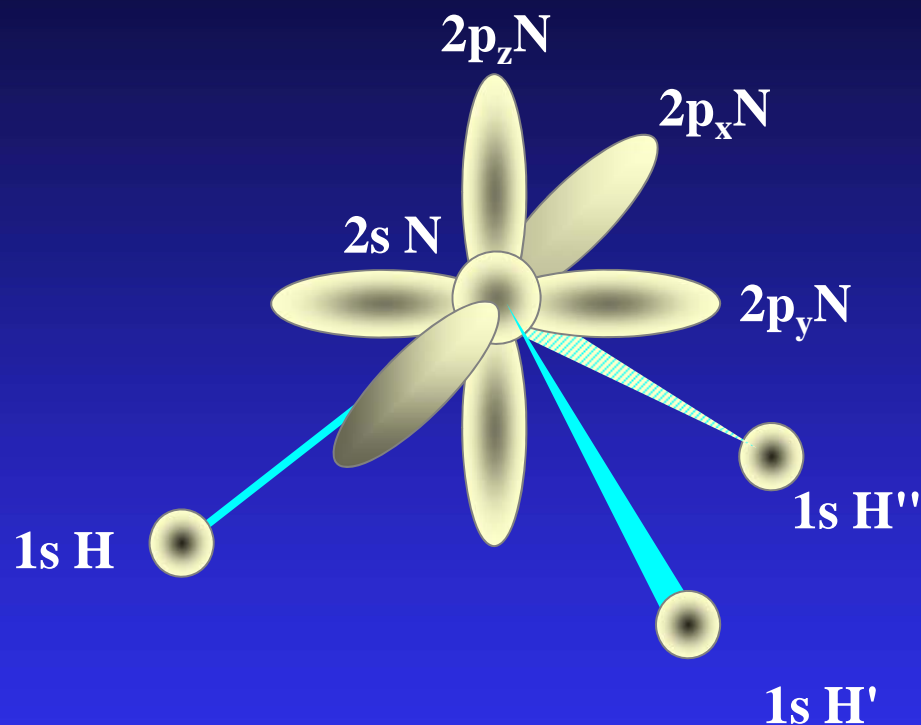
$$c_{B_1} = \frac{1}{4} [6 \times 1 + 0 \times (-1) + 2 \times 1 + 4 \times (-1)] = 1$$

$$c_{B_2} = \frac{1}{4} [6 \times 1 + 0 \times (-1) + 2 \times (-1) + 4 \times 1] = 2$$

$$\Gamma_{OA} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

◆ *Molécula NH₃: Representación Γ_{OA}*



$$\chi(I) = 7 \times 1 = 7$$

$$\chi(C_3) = 3 \times 0 + 1 + \cos 120 + \cos 120 + 1 = 1$$

$$\chi(\sigma_v) = 2 \times 0 + 1 + 1 - 1 + 1 + 1 = 3$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

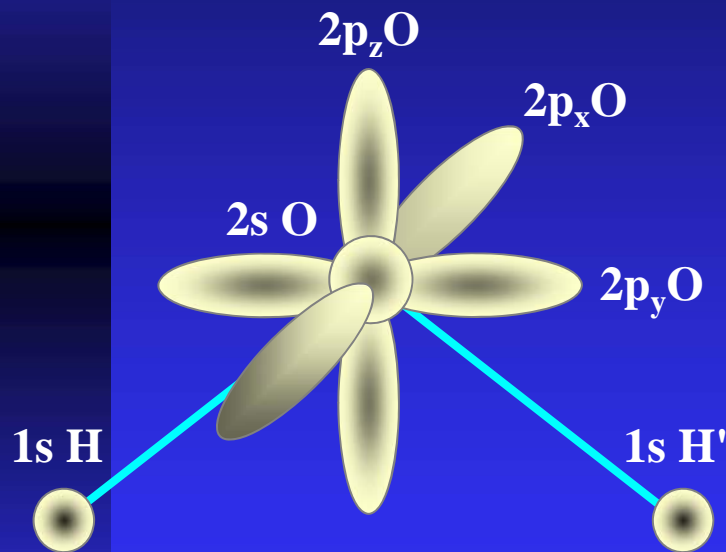
◆ *Molécula NH₃: Representación Γ_{OA}*

C_{3v}	\hat{I}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$
Γ_{3N}	7	1	3	

$$\Gamma_{OA} = 3A_1 \oplus 2E$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

■ Base de funciones simetrizadas



C_{2v}	\hat{i}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$	
$2s_O$	1	1	1	1	A_1
$2p_x_O$	1	-1	1	-1	B_1
$2p_y_O$	1	-1	-1	1	B_2
$2p_z_O$	1	1	1	1	A_1
$1s_H$	$1s_H$	$1s_{H'}$	$1s_{H'}$	$1s_H$	
$1s_{H'}$	$1s_{H'}$	$1s_H$	$1s_H$	$1s_{H'}$	
$1s_H+1s_{H'}$	1	1	1	1	A_1
$1s_H-1s_{H'}$	1	-1	-1	1	B_2

$$\Gamma_{OA} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

2.7. La representación de un conjunto de funciones

◆ *Obtención de una base de funciones simetrizadas*

$$\phi_k = \sum_R \chi_j(R) \hat{R}\psi_i$$

Ejemplo: molécula H₂O

$$2s O: \begin{cases} \phi_{A_1} = 1 \times \hat{I}2sO + 1 \times \hat{C}_2 2sO + 1 \times \hat{\sigma}_v 2sO + 1 \times \hat{\sigma}'_v 2sO = 4 \times (2sO) \\ \phi_{B_1} = 1 \times \hat{I}2sO - 1 \times \hat{C}_2 2sO + 1 \times \hat{\sigma}_v 2sO - 1 \times \hat{\sigma}'_v 2sO = 0 \end{cases}$$

$$1s H: \begin{cases} \phi_{A_1} = 1 \times \hat{I}1sH + 1 \times \hat{C}_2 1sH + 1 \times \hat{\sigma}_v 1sH + 1 \times \hat{\sigma}'_v 1sH = \\ \quad = 1sH + 1sH' + 1sH' + 1sH = 2 \times (1sH + 1sH') \\ \phi_{B_2} = 1 \times \hat{I}1sH - 1 \times \hat{C}_2 1sH - 1 \times \hat{\sigma}_v 1sH + 1 \times \hat{\sigma}'_v 1sH = \\ \quad = 1sH - 1sH' - 1sH' + 1sH = 2 \times (1sH - 1sH') \end{cases}$$

Las funciones 2sO, 2p_xO, 2p_yO, 2p_zO, 1sH+1sH' y 1sH-1sH' forman una base para la representación Γ_ψ de la molécula

■ Operador hamiltoniano y operaciones de simetría

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$$

$$\hat{R} \hat{H} \psi_i = \hat{R} E_i \psi_i$$

$$\hat{H} \hat{R} \psi_i = E_i \hat{R} \psi_i$$

✓ Si E_i no es degenerado $\implies \hat{R} \psi_i = \pm 1 \psi_i$

✓ Si E_i posee una degeneración $n \implies \hat{R} \psi_i = \sum_j^n r_{ji} \psi_j$

■ Producto de funciones

$$\hat{R} \Psi_i = \sum_j^{n_\Psi} r_{ji} \Psi_j \quad r_{ji} \Rightarrow \Gamma_\Psi \quad \hat{R} \Phi_i = \sum_j^{n_\Phi} r'_{ji} \Phi_j \quad r'_{ji} \Rightarrow \Gamma_\Phi$$

$$\hat{R} (\Psi_k \Phi_l) = \hat{R} \Theta_i = \sum_j^{n_\Psi n_\Phi} r''_{ji} \Theta_j \quad r''_{ji} \Rightarrow \Gamma_{\Psi\Phi}$$

$$\Gamma_{\Psi\Phi} = \Gamma_\Psi \otimes \Gamma_\Phi \quad \Longrightarrow \quad \chi_{\Psi\Phi}(R) = \chi_\Psi(R) \times \chi_\Phi(R)$$

$$\Gamma_{\Psi\Phi\Theta} = \Gamma_\Psi \otimes \Gamma_\Phi \otimes \Gamma_\Theta \quad \Longrightarrow \quad \chi_{\Psi\Phi\Theta}(R) = \chi_\Psi(R) \times \chi_\Phi(R) \times \chi_\Theta(R)$$

■ Anulación de integrales mecanocuánticas

$$\int \psi d\tau = \int \hat{R}\psi d\tau$$

$$\int \psi d\tau = \frac{1}{h} \int \sum_R \hat{R}\psi d\tau$$

$$\text{Si } \sum_R \hat{R}\psi = 0$$

$$\int \psi d\tau = 0$$

Función simetrizada

$$\phi_k = \sum_R \chi_j(R) \hat{R}\psi$$

$$\phi_{\Gamma_{TS}} = \sum_R \chi_{\Gamma_{TS}}(R) \hat{R}\psi = \sum_R (+1) \hat{R}\psi = \sum_R \hat{R}\psi$$

$$\text{Si } \phi_{\Gamma_{TS}} = 0 \implies \sum_R \hat{R}\psi = 0 \implies \int \psi d\tau = 0$$

$$\text{Solo si } \Gamma_\psi = \Gamma_{TS} \implies \int \psi d\tau \neq 0$$

■ Anulación de integrales mecanocuánticas

Para $\int \psi \phi d\tau$

$$\text{Solo si } \Gamma_{\psi\phi} \begin{cases} = \Gamma_{TS} \\ \text{contiene a } \Gamma_{TS} \end{cases} \Rightarrow \int \psi \phi d\tau \neq 0$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\psi\phi}(R) \chi_i(R)$$

$$a_{\Gamma_{TS}} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\psi\phi}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\psi}(R) \chi_{\phi}(R)$$

$$\text{Solo si } \Gamma_{\psi} = \Gamma_{\phi} \implies a_{\Gamma_{TS}} \neq 0 \implies \int \psi \phi d\tau \neq 0$$