CHIMICA FISICA III
(Modulo A)

Prof. Giovanna Fronzoni, Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
fronzoni@units.it

Testi consigliati :

- P. Atkins, J. De Paula : Chimica Fisica (per la parte generale delle varie tecniche spettroscopiche)
- P. Atkins, R.S. Friedman : Meccanica Quantistica molecolare (parti piu' formali)
- J.M. Hollas : Modern Spoectroscopy

Argomenti principali del corso:

- Breve introduzione alla simmetria molecolare
- Introduzione generale alla spettroscopia molecolare
- Spettroscopia Rotazionale (molecole biatomiche)
- Spettroscopia Vibrazionale e Raman-vibrazionale
- Introduzione alla spettroscopia elettronica
- Introduzione alla spettroscopia NMR

Simmetria molecolare

E' importante classificare le molecole sulla base della loro simmetria per conoscere le relazioni tra simmetria molecolare e proprietà (momento di dipolo, orbitali molecolari, transizioni permesse o proibite, …).

- Compiere **un'operazione di simmetria** su un oggetto (molecola) significa agire su di esso lasciando alla fine l'oggetto apparentemente inalterato (**configurazione equivalente**).
- Ad ogni operazione di simmetria corrisponde un **elemento di simmetria** rispetto al quale si effettua l'operazione.
- La simmetria di una molecola puo' essere descritta in termini dei suoi ***elementi di simmetria.***

Elementi e operazioni di simmetria

Gli elementi di simmetria e le operazioni di simmetria, pur essendo strettamente interconnessi, sono concettualmente diversi:

- **Elemento di simmetria**: entità geometrica come asse, piano, punto rispetto al quale possono essere eseguite una o più operazioni di simmetria.

- **Operazione di simmetria**: movimento di una molecola (eseguito rispetto ad un elemento di simmetria) che porta la molecola in una configurazione equivalente, indistinguibile da quella originaria.

Notazione per indicare gli elementi di simmetria : sistema di Schönflies

TABLE 12.1
The five symmetry elements and their associated operators.

Symmetry elements		Symmetry operations	
Symbol	Description	Symbol	Description
E	Identity	$\hat{E}$	No change
C_n	n-Fold axis of symmetry	$\hat{C}_n$	Rotation about the axis by $360°/n$
σ	Plane of symmetry	$\hat{\sigma}$	Reflection through the plane
i	Center of symmetry	$\hat{i}$	Reflection through the center
S_n	n-Fold rotation-reflection axis of symmetry, also called an improper rotation	$\hat{S}_n$	Rotation about the axis by $360°/n$ followed by reflection through a plane perpendicular to the axis

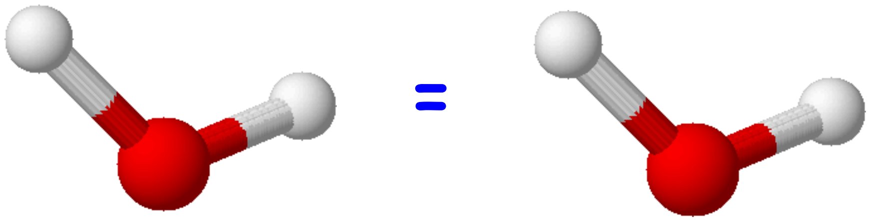
Questi elementi di simmetria sono detti ***elementi di simmetria puntuale*** , perchè l'associata operazione di simmetria puntuale è condotta rispetto ad un punto fisso nello spazio (il baricentro della molecola).

gruppi puntuali

L'elenco delle operazioni di simmetria che si possono fare su una molecola servono ad identificare il gruppo puntuale cui la molecola appartiene

Identità , E

Ogni molecola possiede l'elemento di simmetria E.
Operazione "banale" associata lascia ***inalterata*** la molecola.



Asse di rotazione (propria) , C_n

L'operazione di simmetria associata con un ***asse di ordine n***, C_n, corrisponde ad una **rotazione di 2π/n** attorno all'asse

n : ordine dell'asse
è il più grande valore di n tale che la rotazione di 2π/n dia origine a una configurazione equivalente

- **per n>2 il verso della rotazione è significativo**

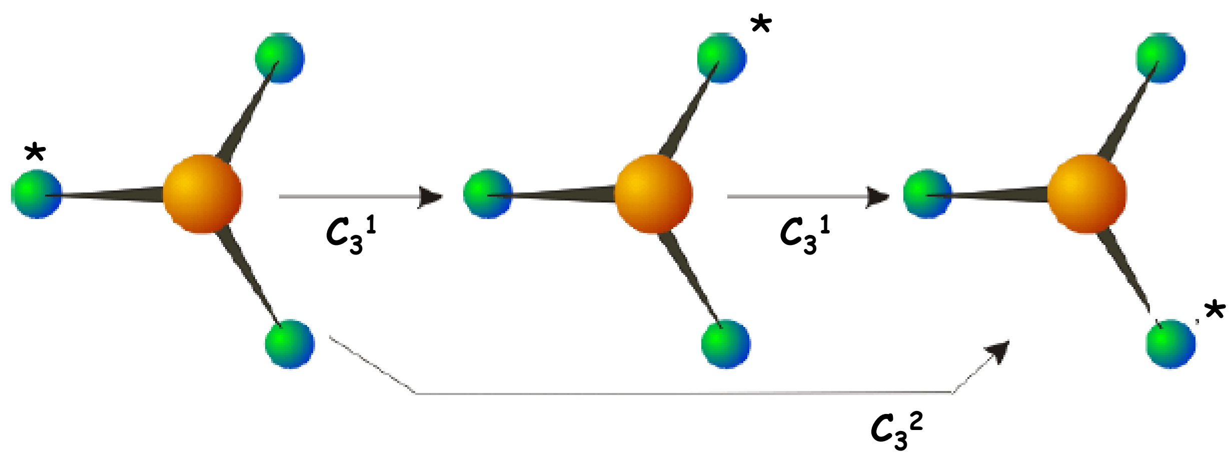
↓

rotazione oraria ; rotazione antioraria (quindi ad ogni asse sono associate due rotazioni)

Es : BF_3, NH_3 : asse C_3 : 360°/3 = 120°

L'asse C_3 può generare due distinte operazioni

120° (C_3^1), 240° (C_3^2)



$C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^2$

- **Per un asse di *ordine n* (C_n) sono possibili *n rotazioni* successive, che portano tutte a situazioni indistinguibili dall'originale.**

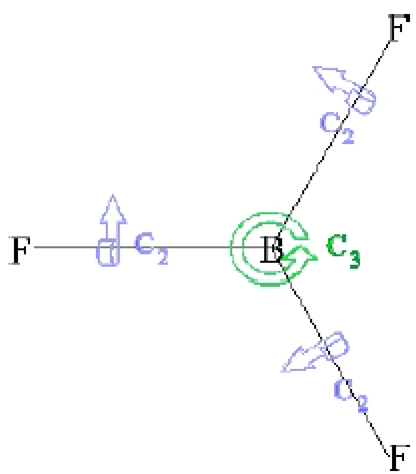
se si effettuano *k* rotazioni successive di un angolo $2\pi/n$, l'operazione corrispondente è indicata con C_n^k

$$C_n, C_n^2, C_n^3 \ldots\ldots C_n^n$$

se k=n $\quad C_n^n = E$

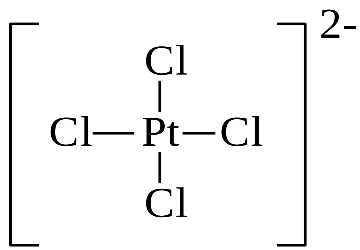
NB. $\quad C_n^{-1} = C_n^{n-1}$

- **se una molecola possiede più assi di simmetria C_n, quello con il valore più grande di n è chiamato *asse principale***



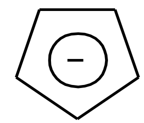
BF_3 oltre a possedere un asse ternario C_3 (asse principale), possiede 3 assi binari C_2 perpendicolari al primo, coincidenti coi legami B-F

Altri esempi : (l'asse di simmetria principale è perpendicolare al piano del foglio)



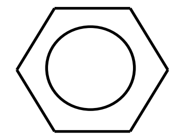
C_4

QUATERNARIO



C_5

QUINARIO



C_6

SENARIO

Nell'esagono gli assi perpendicolari al piano sono:

$2C_6$ [C_6 e C_6^{-1} (o C_6^5)]

$2C_3$ [C_3 e C_3^{-1} (o C_3^2)]

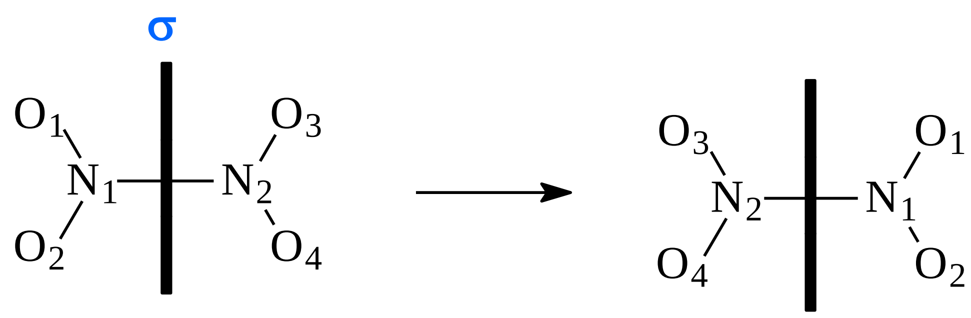
$1C_2$

Per molecole lineari esiste un asse $C\infty$ collineare con l'asse di legame: la rotazione di un qualsiasi angolo attorno a questo asse produce una configurazione indistinguibile.

Piano di simmetria : σ

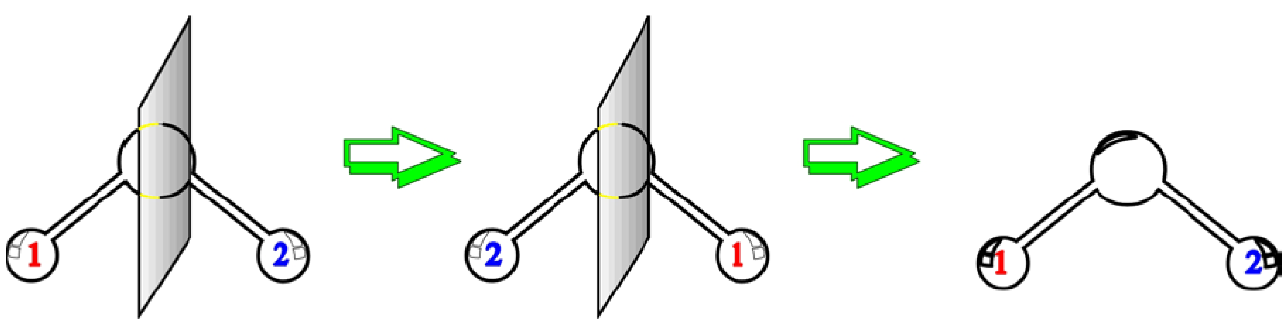
L'operazione di simmetria associata ad un **piano di simmetria σ** corrisponde ad una **riflessione rispetto al piano speculare** (che porta tutti i nuclei dalla parte opposta al piano, alla stessa distanza, producendo una configurazione equivalente)

Es. : N_2O_4 (planare); la retta σ è la traccia di uno dei piani di simmetria della molecola



NB : mentre l'esecuzione di una sola operazione di riflessione dà luogo a una configurazione equivalente, l'esecuzione della suddetta operazione due volte di seguito origina una configurazione identica :

$$\sigma^2 = E$$



equivalente *identica*

Esistono diversi tipi di piani di simmetria, a seconda della **posizione del piano rispetto all'asse principale di rotazione:**

• **σ_v (piano verticale)** : il **piano** di simmetria è **parallelo** (contiene) all' **asse di rotazione principale**

• **σ_h (piano orizzontale)** : il **piano** è **perpendicolare all'asse di rotazione principale**

Es. H_2O

I due piani di simmetria di H_2O sono entrambi verticali, cioè contengono l'asse C_2

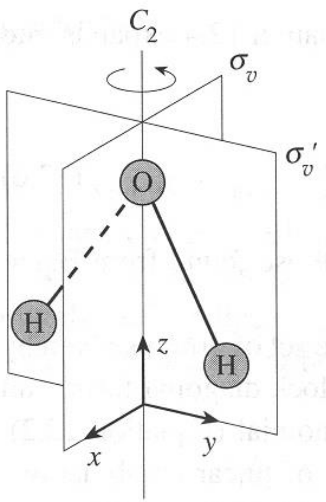
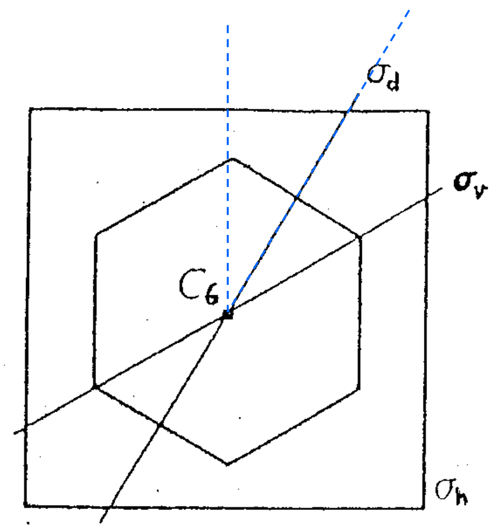


FIGURE 12.1
The C_2, σ_v, and σ_v' symmetry elements of a water molecule. The molecule lies in the mirror plane σ_v' and σ_v is perpendicular to the σ_v' plane. The C_2 axis lies along the intersection of the σ_v and σ_v' planes.

BF_3 : $3\sigma_v$, σ_h

• σ_d (piano diedro o diagonale) : è un piano che contiene l'asse principale (piano verticale) e biseca l'angolo tra due assi C_2 perpendicolari all'asse principale (è un tipo di piano verticale)



Piani σ nel benzene : il piano σ_d è un tipo particolare di piano σ_v : convenzionalmente si indica con σ_d il piano che biseca gli angoli di legame e con σ_v quello attraverso i legami

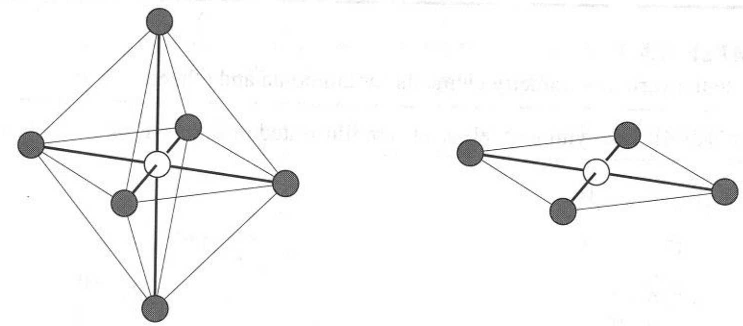
NB.

- Ogni molecola planare possiede almeno un piano di simmetria (piano molecolare)
- le molecole lineari possiedono ∞ piani verticali contenenti l'asse C_∞

Centro di simmetria, *i*

L'operazione di simmetria associata al **centro di inversione *i*** (o centro di simmetria) corrisponde ad **un'inversione attraverso il centro** che porta ciascun punto al di là del centro e ad un'uguale distanza sul lato opposta

Possiedono centro *i* :
N_2, la molecola ottaedrica **SF_6**, la molecola planare quadrata **XeF_4**; non lo posseggono **H_2O** nè le molecole tetraedriche come **CH_4** e **SiF_4**.



SF_6 XeF_4

FIGURE 12.2
Sulfur hexafluoride, an octahedral molecule, and xenon tetrafluoride, a square planar molecule, are examples of molecules with a center of symmetry.

Asse di roto-riflessione , S_n

Una rotazione impropria attorno ad un **asse di rotazione impropria (Sn)** è un'operazione che si puo' immaginare avvenga in due stadi:
- **una rotazione di $2\pi/n$** attorno all'asse
- **riflessione** rispetto ad un **piano perpendicolare** all'asse di rotazione.

n definisce l'ordine dell'asse di roto-riflessione Sn.

Operazione $S_4 = C_4 \times \sigma_h$ →

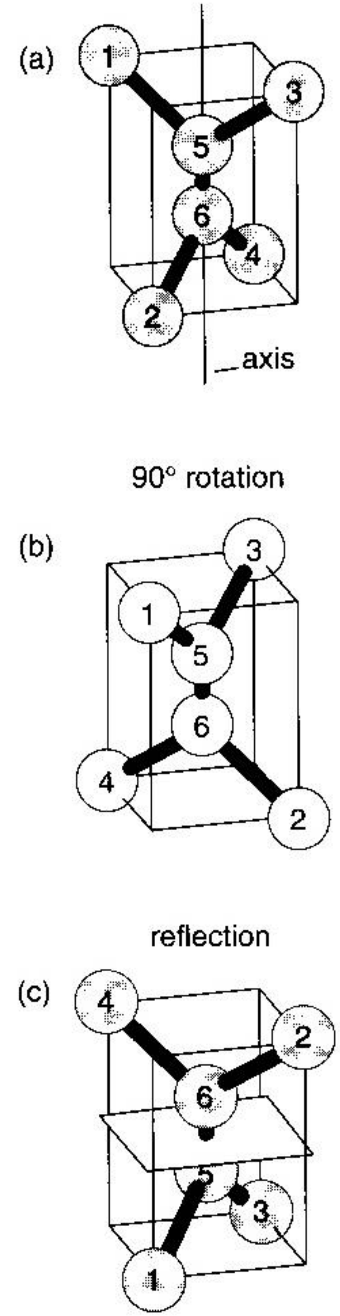


Fig. 1.9 S_4 operations in B_2Cl_4.

In generale:
- se in una molecola esistono **sia un asse C_n che un piano ad esso perpendicolare**, la molecola possiede anche un asse S_n.

- per alcune molecole può esistere un asse S_n anche se non esistono separatamente né l'asse C_n né il piano perpendicolare

Gruppi puntuali di simmetria

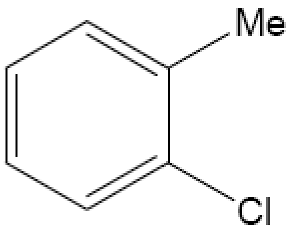
Il set di operazioni di simmetria che si possono applicare ad una molecola per descrivere la sua forma geometrica di equilibrio costituiscono un **gruppo puntuale (*point group*) di simmetria** (matematico).
La **notazione** (simbolo) comunemente usata per i gruppi puntuali di simmetria è quella di **Schönflies** (es. C_{2v}, D_{4h} ecc.).

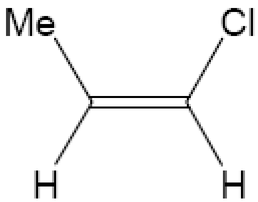
Il simbolo del gruppo si basa su delle caratteristiche dominanti della simmetria molecolare.

Point group	Symmetry operations
C_n	Rotation $2\pi/n$
C_{nh}	Rotation $2\pi/n$ σ_h $\perp$ to rot axis
C_{nv}	Rotation $2\pi/n$ σ_v $\vert\vert$ to rot axis
C_i	Only inversion
C_s	Only reflection plane
D_n	C_n axis and nC_2 $\perp$ to it
D_{nh}	D_n and σ_h
D_{nd}	As D_n and $n\sigma_d$
S_n	Only S_n
$D_{\infty,h}$ $C_{\infty v}$	Linear molecules with/without inversion
T_h, T_d	Terahedral molecules 24 symm. Op.
O_h	Octahedral molecules 48 symm. Op.
I_h	Icosahedral molecules 120 symm. Op.

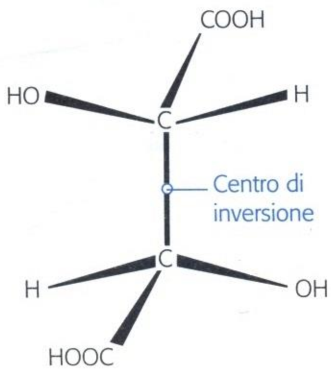
Gruppi non assiali (bassa simmetria) :

- C_s : oltre a E è presente un piano (σ , E)
- C_i : oltre a E è presente l'inversione (i , E)





C_s : vi appartengono numerose molecole ($SOCl_2$, R_2NH....)



3 Acido meso-tartarico

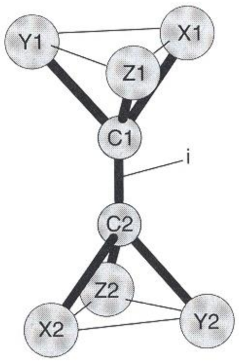


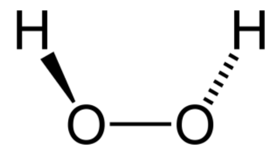
Fig. 1.10

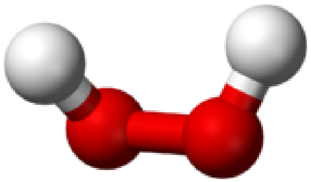
C_i : gruppo molto poco comune

Gruppi assiali: esiste un asse di rotazione propria.

- C_n : l'unico elemento di simmetria (oltre ad E) è un asse di rotazione propria C_n (gruppo piuttosto raro) : (E, C_n)

es : C_2: H_2O_2

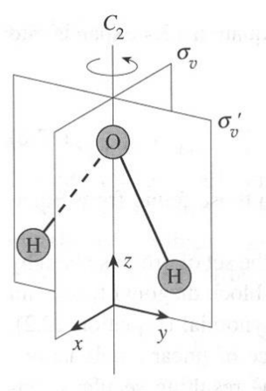


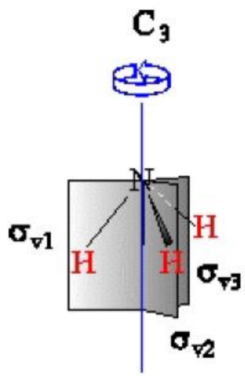


L'esistenza di ulteriori piani di simm. è inclusa nella notazione con ulteriori pedici

- C_{nv} : un asse di rotazione **C_n** e **n piani** σ_v (E, C_n, nσ_v)

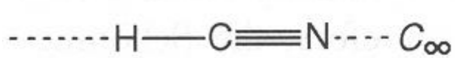
Es : C_{2v} : H_2O, $H_2C{=}CF_2$ (E, C_2, 2σ_v) ; C_{3v} : NH_3 , PCl_3 (E, C_3, 3σ_v)





- $C_{\infty v}$: asse di rotazione coincidente con l'asse molecolare (tutte le rotazioni sono equivalenti); ci sono ∞ piani verticali (E, C_∞^ϕ, $\infty\sigma_v$)

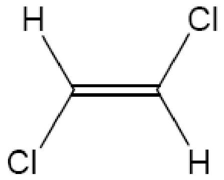
Es. : molecole lineari (biatomiche eteronucleari, HCN,…..)



•C_{nh} : un asse di rotazione C_n e **un piano** σ_h perpendicolare a C_n

- se n è pari il gruppo contiene anche un centro di inversione
- possono essere presenti anche altri elementi che possono essere generati da questi (S_n , per n>2)

C_{2h} : *trans*-$C_2H_2Cl_2$ (E, C_2, σ_h , i)



L'asse C_2 è $\perp$ al doppio legame

Gruppi con piu' di un asse C_n

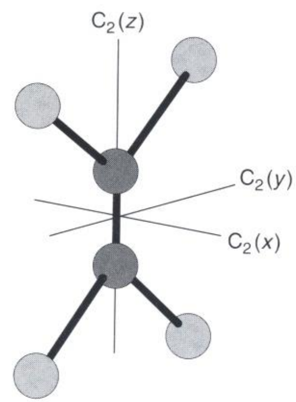
Sono identificati con il **simbolo generale D_n** e sono generati da : un asse di rotazione C_n e n assi C_2 ad esso perpendicolari (ad angoli uguali tra loro)

- D_n : Poco comune (solo molecole particolari)

A seconda del tipo di piani di simmetria (h o d) rispetto all'asse principale si distinguono :

- D_{nh} : D_n e un piano σ_h ($\perp$ all'asse principale). Questi elementi di simm. generano n piani di simmetria verticali. Per n pari è presente anche *i*

D_{2h} : etilene



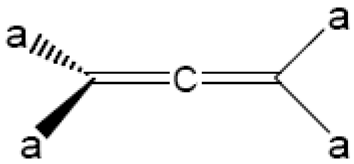
Se $C_2(z)$ è definito come asse principale (verticale), il piano xy è il piano σ_h. $C_2(y)$ e $C_2(x)$ sono gli altri due assi. $\sigma(xz)$ e $\sigma(yz)$ sono gli altri due piani (verticali)

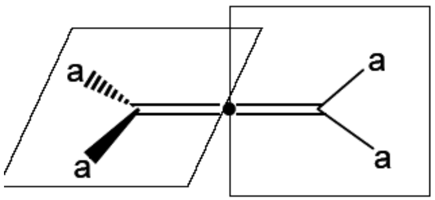
D_{3h} : BF_3 (trigonale planare); D_{6h} : benzene

- $D_{\infty h}$ per molecole lineari : come $C_{\infty v}$ più piano σ_h e ∞ assi C_2 nel piano orizzontale (CO_2, biatomiche omonucleari)

•D_{nd} : da $\mathbf{D_n}$ più n piani diedri σ_d . I σ_d sono piani verticali che bisecano gli angoli tra coppie di assi C_2 adiacenti (gruppo poco comune). Per n pari esiste anche *i*

D_{2d} : allene



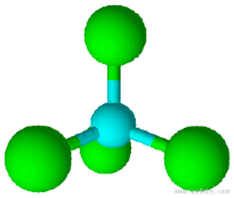


I due piani σ_d ortogonali tra di loro che identificano l'asse binario (lungo i 3 atomi di *C*) e bisecano i due C_2 che passano solo per il *C* centrale.

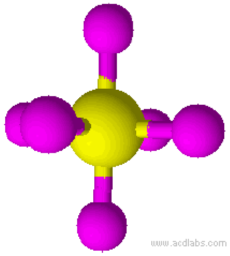
Gruppi cubici e icosaedrico

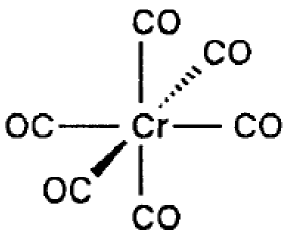
Gruppi ad alta simmetria; i gruppi cubici hanno simbolo T (tetraedrico) e O (ottaedrico); il gruppo icosaedrico ha simbolo I

- T_d : molecole tetraedriche regolari (CH_4, $Ni(CO)_4$

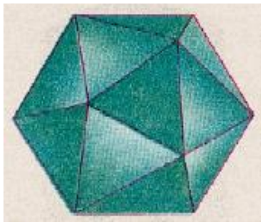


- O_h : molecole ottaedriche (SF_6)



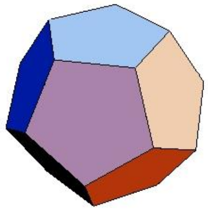


- I_h : gruppo cui appartiene l'icosaedro regolare ($B_{12}H_{12}$)

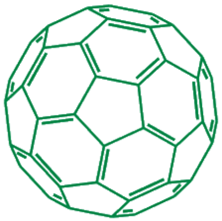


Vi appartengono inoltre:

- il dodecaedro pentagonale (dodecaedrano $C_{20}H_{20}$)



- il fullerene (C_{60})
(60 operazioni di simmetria)



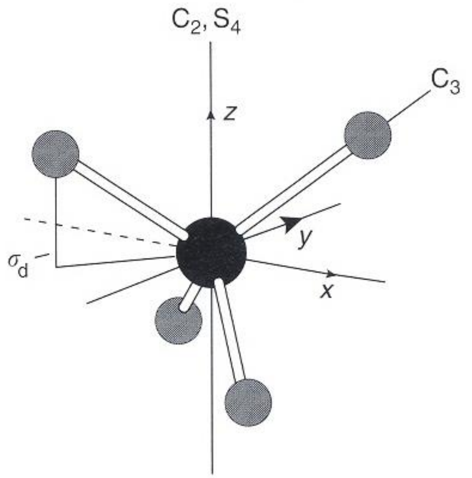


Fig. 1.17

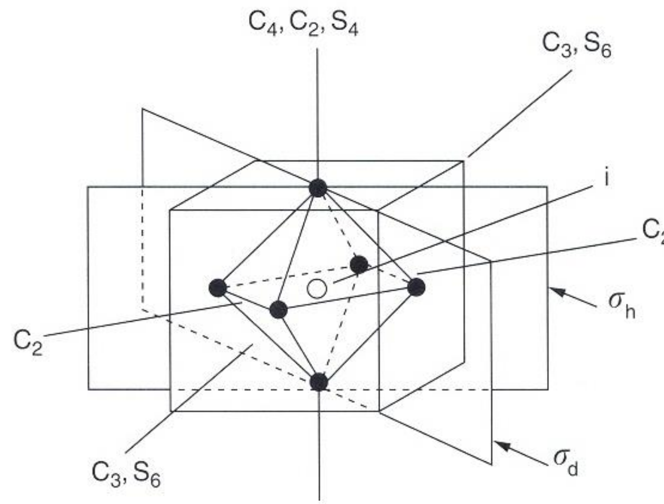
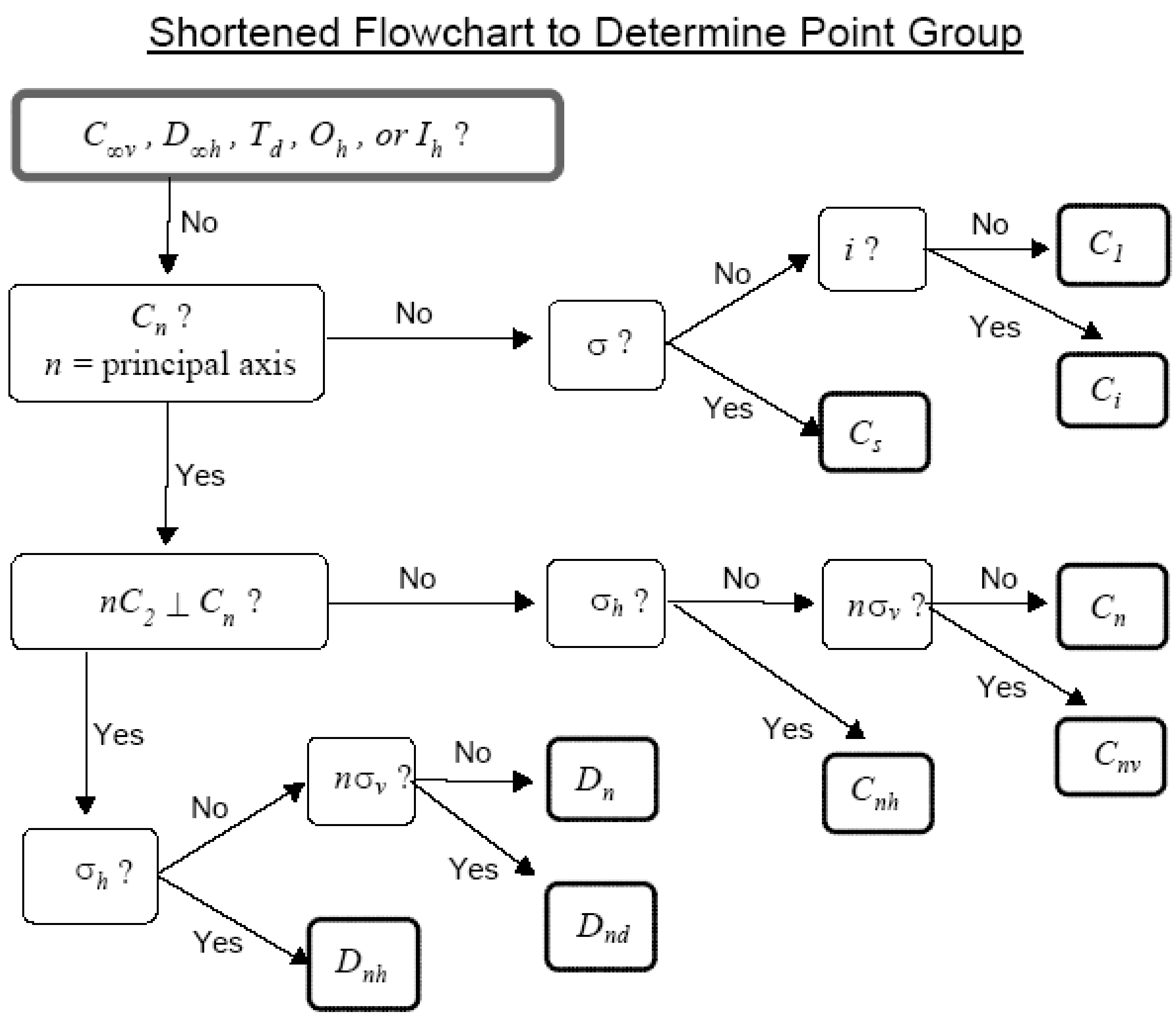


Fig. 1.18

Schema per identificare il gruppo di punti di una molecola



Vogliamo verificare che le operazioni di simmetria di un gruppo soddisfa i requisiti per formare un *gruppo in senso matematico*

Si dice che un set di elementi A, B, C, … costituisce un ***gruppo*** se soddisfa le seguenti *regole*:

1) **Esiste una regola di combinazione (*moltiplicazione*) che associa a 2 membri del gruppo un altro membro del gruppo stesso**

$$AB = C$$

2) **La regola di *moltiplicazione* e' associativa**

$$A\,(BC) = (AB)\,C$$

3) **Nel set esiste un elemento identita' tale che**

$$A\,E = E\,A = A,\; B\,E = E\,B = B,\; \ldots..$$

4) **Per ogni elemento del gruppo esiste un elemento inverso che appartiene ancora al gruppo e tale che**

$$A\,A^{-1} = A^{-1}\,A = E$$

Verifichiamo che l'insieme delle operazioni di simmetria di un gruppo soddisfano la regola di combinazione (o moltiplicazione)

La regola di moltiplicazione ("prodotto") è costituita **dall'applicazione consecutiva di due operazioni di simmetria del gruppo** e questa deve generare un'altra operazione di simmetria del gruppo

L'esecuzione sequenziale di due operazioni di simmetria puo' essere espressa nella forma di una **Tabella di moltiplicazione.**

La tabella di moltiplicazione consentirà anche di identificare l'esistenza dell'elemento identità e dell'elemento inverso

Esempio : Gruppo C_{2v}

Le operazioni di simmetria sono E, C_2, σ_v, σ'_v

NB : Il n. di operazioni di simmetria in un gruppo è chiamato ***ordine del gruppo, h***

Tabella di moltiplicazione del C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{v'}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	E	C_2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	σ_v	C_2	E

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{v'}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	E	C_2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	σ_v	C_2	E

Nella tabella di moltiplicazione la prima operazione da eseguire è riportata nella I riga mentre la seconda operazione è riportata nella I colonna

$$\sigma_{v'} \cdot \sigma_v = C_2$$

le operazioni di simmetria di C_{2v} formano un gruppo ?

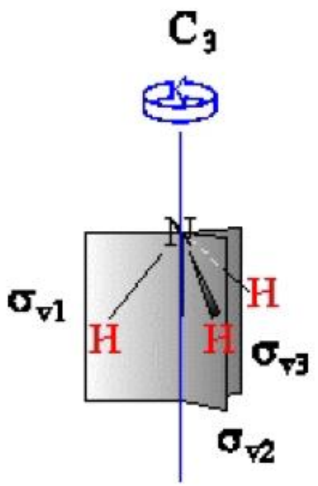
- tutte le moltiplicazioni generano operazioni del gruppo
- esiste l'elemento identità : operazione E
- esiste l'elemento inverso che in questa tabella coincide sempre con l'elemento stesso

La tabella di moltiplicazione di un gruppo puo' essere costruita "graficamente" o direttamente utilizzando le matrici rappresentative degli operatori di simmetria

Esempio 2 : C_{3v}

Gli elementi di simmetria sono: $E,\ C_3,\ \sigma_v$

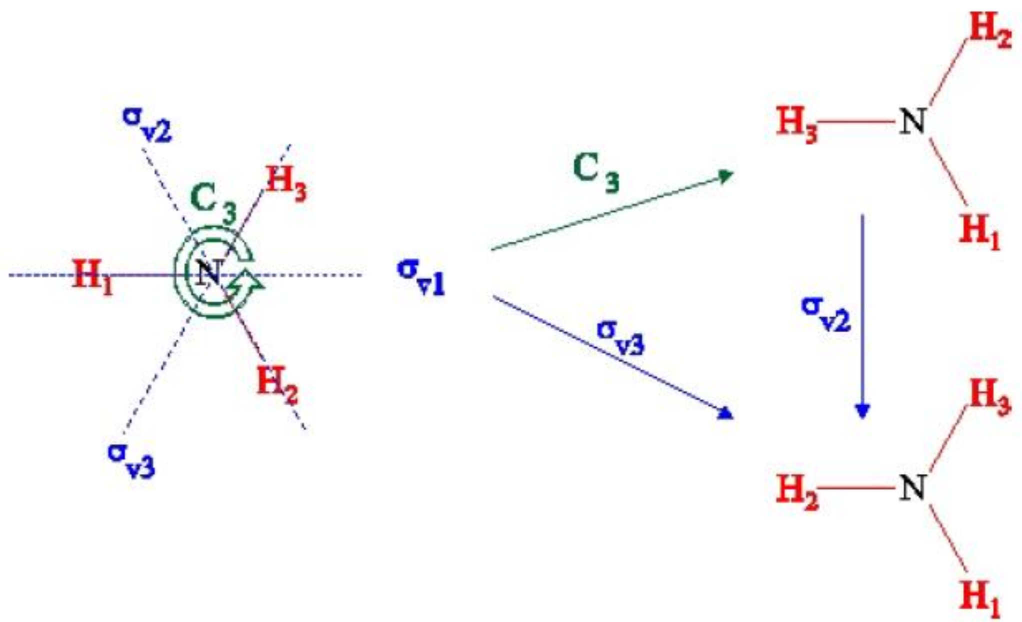
NH$_3$



Le operazione di simmetria sono 6:
$E,\ 2C_3\ ,\ \sigma_{v1},\ \sigma_{v2},\ \sigma_{v3}$

Ordine del gruppo h = 6

Per comodità osserviamo la molecola dall'alto lungo la direzione dell'asse C_3 e determiniamo il risultato di $\sigma_{v2}\cdot C_3$



Osserviamo che

$\sigma_{v2}\cdot C_3 = \sigma_{v3}$

il prodotto di due operazioni è ancora un elemento del gruppo

osserviamo anche che

$C_3 \cdot \sigma_{v2} = \sigma_{v1}\ (\# \ \sigma_{v3})$

Tabella di moltiplicazione completa per il gruppo C_{3v}

	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
E	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	E	C_3	C_3^2
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}	C_3^2	E	C_3
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}	C_3	C_3^2	E

In questa tabella si osserva che
- alcune operazioni sequenziali non sono commutative;
- non sempre l'elemento inverso coincide con l' operazione stessa

Quindi ogni gruppo ha una sua "tabella di moltiplicazione" caratteristica

Rappresentazione matriciale delle operazioni di simmetria

Un'operazione di simmetria è sostanzialmente equivalente alla trasformazione delle coordinate di un punto

Per ogni operazione di simmetria cerchiamo un operatore (matrice) che permetta, note le coordinate di un punto, di conoscere le nuove coordinate in seguito all'operazione di simmetria condotta rispetto a quel punto

↓

Esprimiamo le operazioni di simmetria in forma matriciale (per poi esaminare l'applicazione sequenziale di operazioni di simm. espresse da matrici)

↓

Scegliamo una base per la rappresentazione, ossia un insieme di elementi (coordinate degli atomi, orbitali atomici, …) su cui far agire l'operazione di simmetria

Set di base e matrici

Le matrici rappresentative delle operazioni di simmetria dipendono dalla base che si sceglie per la rappresentazione

Per cominciare scegliamo come set di base le coordinate X, Y e Z di un punto P e troviamo le matrici rappresentative delle operazioni di simmetria in questa base

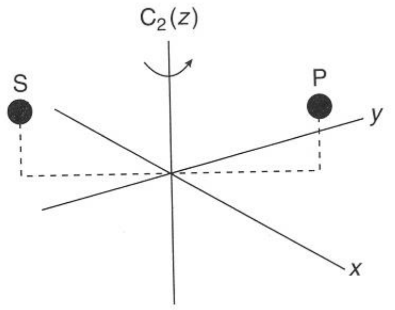
[coor. finali] = [Matrice di Rappresentazione] [coord. iniziali]

(X', Y', Z') = M (X, Y, Z)

Matrice di rotazione per C_2

Una rotazione *C2* sara' rappresentata da una matrice di rotazione attorno all'asse di rotazione di un angolo pari a $2\pi/2$

Es.: rotazione attorno ad un asse C_2 (z) di un punto P con coordinate [**X, Y, Z**]



$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = C_2(z) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} X' &= -X + 0Y + 0Z \\ Y' &= 0X - Y + 0Z \\ Z' &= 0X + 0Y + Z \end{aligned}$$

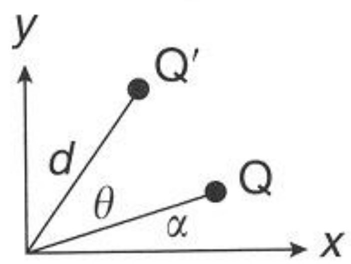
$$C_2(z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

matrice rappresentativa
di C_2(z)

Similarmente possiamo costruire le matrici per C_2 attorno all'asse x e y

NB. Il carattere delle 3 matrici di rotazione non cambia

Matrice di rotazione attorno ad un asse (perpendicolare) per un generico angolo θ



Coordinate del punto Q

$$X = d\cos\alpha$$
$$Y = d\,\mathrm{sen}\alpha$$

Ruotiamo Q attorno all'asse z di un angolo θ in senso antiorario

Coordinate del punto Q'

$$X' = X\cos\theta - Y sen\theta$$
$$Y' = Y\cos\theta + X sen\theta$$

La rotazione attorno a z di un angolo θ in direzione antioraria può essere schematizzata con la notazione matriciale

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -sen\theta \\ sen\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

$$R(\theta) \rightarrow R_n \qquad n = 360/\theta$$

Considerando anche la coordinata Z del punto

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -sen\theta & 0 \\ sen\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Matrice di riflessione attraverso un piano

riflessione σ(xy)

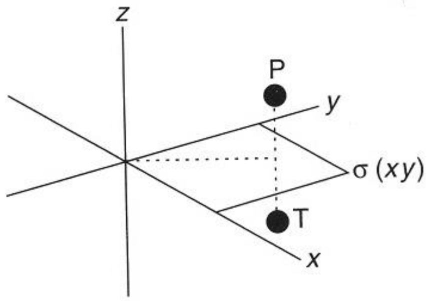


Fig. 2.4

P(X,Y,Z) ⟶ T(X,Y,-Z)

$$\sigma(xy) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

analogamente

il piano σ(xz) inverte la coordinata y

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X \\ -Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$\sigma(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

il piano σ(yz) inverte la coordinata x

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$\sigma(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matrice rappresentativa dell'operazione di riflessione attraverso un piano orientato ad un angolo γ dall'asse x

- piano che contiene l'asse z (piano verticale) (ci troviamo quindi nel piano xy e z è verticale)

$$\sigma = \begin{pmatrix} \cos 2\gamma & sen2\gamma & 0 \\ sen2\gamma & -\cos 2\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

piano che contiene l'asse X
$\sigma(xz)$ (γ =0)

$$\sigma(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

piano che contiene l'asse Y
$\sigma(yz)$ (γ = $\pi/2$)

$$\sigma(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- per il piano orizzontale

$$\sigma = \begin{pmatrix} \cos 2\gamma & 0 & sen2\gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ sen2\gamma & 0 & -\cos 2\gamma \end{pmatrix}$$

se γ =0 $\rightarrow$ $\sigma(xy) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Matrice rappresentativa dell'identità

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{E} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Matrice rappresentativa dell'inversione

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}_{i} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Uso delle matrici rappresentative per operazioni sequenziali

↓

prodotto di matrici

Possiamo costruire l'applicazione sequenziale di due operazioni di simmetria sia graficamente sia moltiplicando le matrici rappresentative delle operazioni.

Consideriamo il gruppo C_{2v}

Le matrici rappresentative delle operazioni del gruppo C_{2v} sono:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2(z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v \equiv \sigma(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{v'} \equiv \sigma(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si può verificare che le matrici rappresentative si moltiplicano nello stesso modo della tabella di moltiplicazione C_{2v}

$$C_2\sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_{v'}$$

Ogni set di matrici che soddisfa la tabella di moltiplicazione del gruppo è una **rappresentazione del gruppo**

La rappresentazione di un gruppo può essere definita come:

"un set di matrici, ciascuna corrispondente ad una singola operazione del gruppo, che possono essere combinate tra loro nello stesso modo in cui sono combinate le operazioni di simmetria del gruppo"

Carattere delle matrici rappresentative

Il carattere (definito solo per **matrici quadrate**) è la **somma degli elementi diagonali** (**traccia**) di una matrice.

Per il gruppo C_{2v} dalle precedenti matrici rappresentative:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$
3	-1	1	1

Un set di matrici rappresentative per un certo gruppo non è però unico : esso **dipende dalla base che si sceglie per la rappresentazione**
Se si cambia la "base" le rappresentazioni matriciali sono diverse pur soddisfando la stessa tabella di moltiplicazione.

Bisogna trovare le rappresentazioni piu' semplici che possano descrivere le operazioni del gruppo e soddisfare la tabella di moltiplicazione (*rappresentazioni irriducibili*).

Al posto della base [X,Y,Z] prendiamo come base il versore $\underline{x}_1$ (1,0,0)

Es. : consideriamo l'effetto delle operazioni di C_{2v} su questo vettore

$$\underline{x}_1 \longrightarrow \quad E = 1 \quad C2(z) = -1 \quad \sigma_v(xz) = 1 \quad \sigma_v^{'}(yz) = -1$$

Osserviamo che in questa base le rappresentazioni matriciali delle operazioni di simm. sono monodimensionali

$\underline{x}_1 \longrightarrow E = 1 \quad C2(z) = -1 \quad \sigma_v(xz) = 1 \quad \sigma_v^{'}(yz) = -1$

possiamo verificare che le nuove matrici di rappresentazione nella base $\underline{x}_1$ soddisfano la tabella di moltiplicazione per C_{2v}

Tabella di moltiplicazione per le matrici nella "base" x_1

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E	1	-1	1	-1
$C_2(z)$	-1	1	-1	1
$\sigma(xz)$	1	-1	1	-1
$\sigma(yz)$	-1	1	-1	1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{v'}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	E	C_2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	σ_v	C_2	E

Anche queste matrici 1x1 costituiscono una **rappresentazione** del C_{2v}. I caratteri coincidono con le matrici stesse

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$
1	**-1**	**1**	**-1**

⟵ rappresentazione nella base $\underline{x}_1$

Analogamente se consideriamo come basi i vettori $\underline{y}_1$ (0,1,0) e $\underline{z}_1$ (0,0,1)

$$\underline{y}_1 \longrightarrow E = 1 \quad C2(z) = -1 \quad \sigma_v(xz) = -1 \quad \sigma_v^{'}(yz) = 1$$

questo produce la rappresentazione

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$
1	**-1**	**-1**	**1**

← **rappresentazione nella base $\underline{y}_1$**

mentre per z_1

$$\underline{z}_1 \longrightarrow E = 1 \quad C2(z) = 1 \quad \sigma_v(xz) = 1 \quad \sigma_v^{'}(yz) = 1$$

si ottiene la rappresentazione

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$
1	**1**	**1**	**1**

← **rappresentazione nella base $\underline{z}_1$**

le nuove matrici di rappresentazione (per ciascuno dei tre vettori unitari) soddisfano la tabella di moltiplicazione per C2v

Osserviamo : Le rappresentazioni matriciali ottenute trattando gli **assi x,y e z in modo indipendente** (uso dei vettori unitari come basi) sono le piu' semplici rappresentazioni del C_{2v} : ***Matrici Irriducibili*** **per il** C_{2v}

Il set dei caratteri delle matrici irriducibili (per ogni vettore di base) che rappresentano le operazioni del gruppo costituisce una **RAPPRESENTAZIONE IRRIDUCIBILE** del C_{2v}

Possiamo raccogliere le 3 RI del C_{2v}, ottenute con la base di vettori indipendenti, nella seguente Tabella

Rappresentazioni Irriducibili (RI) del gruppo C_{2v}

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v'}(yz)$	Coord. usata
1	-1	1	-1	x
1	-1	-1	1	y
1	1	1	1	z

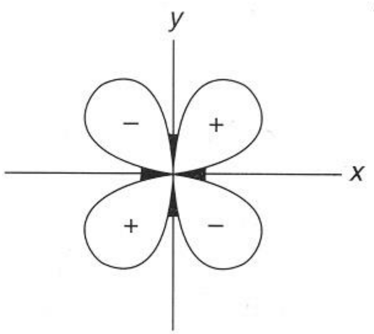
La coordinata x_1 è la base di questa rappresentazione. Analogamente per y_1 e z_1

Se guardiamo la tabella dei caratteri completa del C_{2v} vediamo che essa ha 4 rappresentazioni

C_{2v}	*E*	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$		
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	xz
B_2	1	-1	-1	1	y,R_x	yz

Per completare la rappresentazione del C_{2v} è necessario identificare una ulteriore RI

La funzione di base per la quarta rappresntazione è una funzione di II grado: la funzione *xy*



funzione dxy

Effetto delle op.di simm. :

$E(d_{xy}) \to (d_{xy})$; $C_2(z)\,(d_{xy}) \to (d_{xy})$

$\sigma_v(xz)\,(d_{xy}) \to -\,(d_{xy})$; $\sigma_{v'}(yz)\,(d_{xy}) \to -\,(d_{xy})$

$\downarrow$

caratteri delle matrici

E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
1	1	-1	-1

NB. I caratteri delle RI di ogni gruppo di simmetria si possono determinare attraverso «regole» che derivano dalla teoria dei gruppi

L'**insieme completo delle rappresentazioni irriducibili** del C_{2v} è raccolto nella **Tabella dei caratteri**

E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
1	1	1	1	←	z
1	1	-1	-1	←	xy
1	-1	1	-1	←	x
1	-1	-1	1	←	y

C_{2V}	E	C_2	σ_V	σ'_V
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Il corpo principale della Tabella $C2v$ contiene i caratteri delle RI che in questo caso sono identici alle matrici stesse (essendo queste delle rappresentazioni monodimensionali).

Ogni rappresentazione (riga di caratteri) è identificata con una *label* specifica

ES : la label A_1 si riferisce alla rappresentazione totalsimmetrica che ha caratteri +1 in corrispondenza a tutte le operazioni di simmetria

Simbolo di Schonflies del gruppo di simmetria

Specie di simmetria (nomi delle rappresentazioni irriducibili)

Operazioni di simmetria

Caratteri delle rappresentazioni irriducibili

C_{2V}	E	C_2	σ_V	σ'_V
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

- Rappresentazioni irriducibili mono-dimensionali: *A* , *B*
- Rappresentazioni irriducibili bi-dimensionali: *E*
- Rappresentazioni irriducibili tri-dimensionali: *T*

A → rappresentazione **simmetrica** rispetto alla rotazione Cn (carattere 1)

B → rappresentazione **anti simmetrica** rispetto alla rotazione Cn (carattere -1)

pedici numerici → distinguono rappr.irr. simili
(1 : simmetria rispetto a σ_v, 2 : antisimmetria rispetto a σ_v)

A_1 : **RI totalsimmetrica**

La tabella completa dei caratteri del gruppo C_{2v} è la seguente (e contiene ulteriori informazioni):

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$		
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

funzioni di 1° grado

funzioni di 2° grado

Simmetria delle traslazioni (lungo x, y e z) e delle rotazioni attorno ad un asse particolare

Le funzioni o i simboli sono allineati con la particolare RI a cui sono legati e possono essere usati come "**base**" per illustrare le rappresentazioni corrispondenti.

Ad es. : la funzione ' x ' è una base per la rappresentazione B_1 (o x ha simmetria B1).

$\Gamma(x) = B_1$

$\uparrow$ " *rappresentazione di ..*"

E’ utile associare ad ogni molecola un sistema di assi cartesiani considerato fisso rispetto a qualsiasi movimento della molecola rispetto alle operazioni di simmetria. In questo sistema gli atomi della molecola avranno le loro opportune coordinate cartesiane.

Conviene fissare alcune convenzioni :

- l’asse z coincide con l’asse di rotazione principale
- se la molecola è planare e l’asse z è nel piano molecolare, (yz) , l’asse x è perpendicolare a questo piano ;
- l’asse y completa la terna cartesiana

Rappresentazione di un gruppo : insieme delle matrici rappresentative delle operazioni del gruppo
(le matrici dipendono dalla base)

Base della rappresentazione : set di elementi (punti, vettori, funzioni) su cui agiscono le matrici delle rappresentazioni. Se si cambia la base cambiano anche le matrici

Rappresentazione irriducibile : è la pù semplice rappresentazione del gruppo (insieme di matrici) che obbedisce alla tabella di moltiplicazione

Carattere della rappresentazione : somma degli elementi diagonali della matrice di rappresentazione.

Rappresentazioni degeneri (E, T)

Sono presenti in gruppi che hanno assi di rotazione di ordine piu' alto di C_2.
Per illustrare questo caso consideriamo il gruppo C_{3v}

Gli elementi di simmetria sono: E, C_3, σ_v

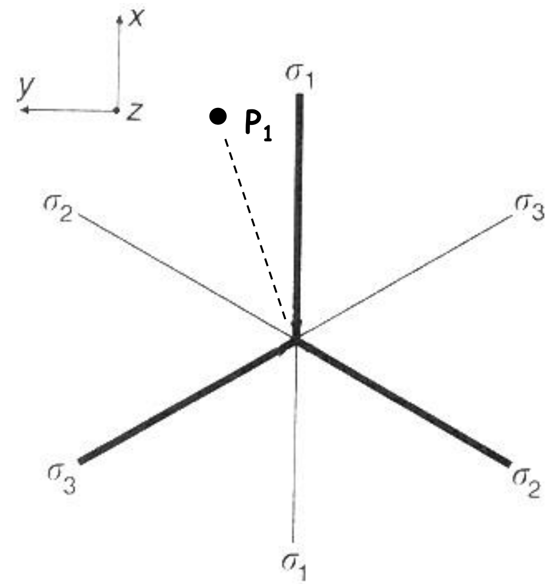
Le operazione di simmetria sono 6:
$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$

Ordine del gruppo h = 6

	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
E	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	E	C_3	C_3^2
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}	C_3^2	E	C_3
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}	C_3	C_3^2	E

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y), (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)

Cerchiamo le 6 matrici di rappresentazione usando le coordinate (X,Y,Z) del punto P_1



$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3^1 = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{3} & -sen\frac{2\pi}{3} & 0 \\ sen\frac{2\pi}{3} & -\cos\frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3^1 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le 6 rappresentazioni sono riducibili e si può dimostrare che possono venir ridotte in particolare a:

- un set di matrici (2x2) legate a X e Y (che non possono essere separati in C_{3v})
- una matrice (1x1) legata a Z

TABLE 12.6
The irreducible representations of the $\mathbf{C}_{3v}$ point group.

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Anche in questo caso è presente la rappr.irrid. totalsimmetrica (A_1)

Sono presenti **rappr. irriduc. bidimensionali** designate con la lettera **E**.

Caratteri delle R.I. : 2 -1 -1 0 0 0 $\longrightarrow$ 2 -1 0

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	R_z
E	2	−1	0	(x, y), (R_x, R_y)

Rappr. irrid. bidimensionali: conseguenza della non separabilità delle due coordinate X e Y (X e Y sono una base per la R.I. E; X e Y si trasformano insieme e il risultato di un'op. di simm. è una combinazione lineare di X e Y)

Tabella dei caratteri del gruppo C3v

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y), (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$, (xz, yz)

RI doppiamente degenere

Γ(x,y)=E

Il simbolo della specie di simmetria doppiamente degenere è E ed indica che le R.I. di tutte le operazioni di simm. del gruppo sono matrici (2x2)

Le operazioni di simmetria sono riunite in **classi**.
Tutte le operazioni in una classe hanno **identici caratteri** (raggruppati nella stessa colonna della Tabella dei caratteri).

Che relazione esiste tra le rappresentazioni riducibili e irriducibili ?

$\downarrow$

trasformazione di similitudine

$$\underbrace{\mathbf{B} = \mathbf{Q}^{-1}\,\mathbf{A}}_{\text{Matrici coniugate}}\,\mathbf{Q}$$

Q matrice di trasformazione

La trasf. di similitudine consente di convertire le matrici rappresentative in **matrici a blocchi** : le matrici rappresentative riducibili a matrici a blocchi sono dette **Rappresentazioni *Riducibili.***

$$\begin{pmatrix} \boxed{A} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{B} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \multicolumn{2}{c}{\multirow{2}{*}{\boxed{C}}} \\ 0 & 0 & & \end{pmatrix}$$

Le matrici di partenza sono ridotte a matrici piu' piccole che sono ancora una rappresentazione del gruppo (il carattere della matrice non cambia)

Queste trasformazioni sono basate su teoremi che consentono di passare da una RR ad una RI

$$\begin{pmatrix} \boxed{A} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{B} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \multicolumn{2}{c}{\boxed{C}} \\ 0 & 0 & & \end{pmatrix} \longrightarrow$$

Matrice diagonale a blocchi

Le rappresentazioni matriciali delle operazioni di simmetria possono essere convertite a matrici a blocchi → Tali rappresentazioni sono dette Rappresentazioni riducibili

- Si dimostra che il set di matrici A,B e C (blocchi) sono ancora rappresentazioni del gruppo (soddisfano la stessa tabella di moltiplicazione)

- Le sole rappresentazioni che non possono essere ulteriormente ridotte sono dette **rappresentazioni irriducibili. Le RI sono le più semplici rappresentazioni del gruppo di punti**

Sebbene il numero di RR di ogni operazione è infinito, tutte queste rappresentazioni si riducono a un numero piccolo e finito di RI per la maggior parte dei gruppi.

- **La trasformazione di similitudine non cambia il carattere della rappresentazione**
- Anzichè utilizzare le RI possiamo utilizzare i **caratteri delle RI**

Esistono teoremi che consentono di trovare i **caratteri delle RI** di ogni gruppo

↓

Tabella dei caratteri

Rappresentazione di un gruppo : insieme delle matrici rappresentative delle operazioni del gruppo
(le matrici dipendono dalla base)

Rappresentazione riducibile : se una matrice che rappresenta un'operazione di simmetria può essere ridotta a blocchi (trasformazione di similitudine) ciascuno dei blocchi è ancora una rappresentazione di quell' operazione di simmetria (obbedisce alle stesse regole di moltiplicazione)

Base della rappresentazione : set di elementi (punti, vettori, funzioni) su cui agiscono le matrici delle rappresentazioni. Se si cambia la base cambiano anche le matrici

Rappresentazione irriducibile : è la pù semplice rappresentazione del gruppo (insieme di matrici) che obbedisce alla tabella di moltiplicazione

Carattere della rappresentazione : somma degli elementi diagonali della matrice di rappresentazione.

Formula di riduzione

Esiste una formula generale per ottenere le rappresentazioni irriducibili che costituiscono ogni rappresentazione riducibile.
Tale formula permette di identificare il numero di ciascun tipo di rappresentazione irriducibile contenuta in una data rappresentazione riducibile utilizzando i caratteri delle matrici riducibili.

$$n = \frac{1}{h} \sum N \chi_R \chi_I$$

n : n. di volte che è presente una rappresentazione irriducibile
χ_R, χ_I : caratteri della rappres. riducibile e irriducibile
N : coefficiente che precede l'elem. di simm. nella tablella dei caratteri
h : ordine del gruppo
La somma corre su ciascuna colonna della tabella dei caratteri per la rappr. irr. considerata

Poichè tutte le rappresentazioni di una certa operazione di simmetria hanno lo stesso carattere, si può lavorare con i caratteri piuttosto che con le matrici stesse.