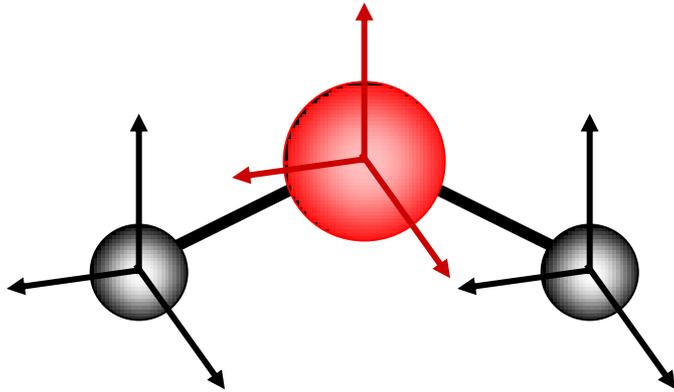


Vibrazioni nelle molecole poliatomiche

Vogliamo descrivere il moto vibrazionale di una molecola poliatomica con N atomi



In un sistema di riferimento con assi fissi ogni atomo è descritto da 3 coordinate cartesiane



3N gradi di libertà

Nel caso dell'esempio le 9 coordinate cartesiane $x_1, y_1, z_1, \dots, z_3$ possono rappresentare qualsiasi moto. Ma vogliamo distinguere tra i moti che ci interessano (vibrazionali) e quelli che non ci interessano (rotazionali e traslazionali).

Innanzitutto bisogna "contare" quanti sono i gradi di libertà vibrazionali di una molecola poliatomica

si considera la molecola come un corpo rigido e si studia il suo moto in un sistema di riferimento fisso nello spazio (X,Y,Z)

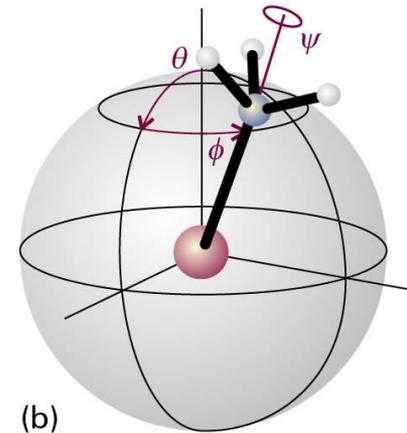
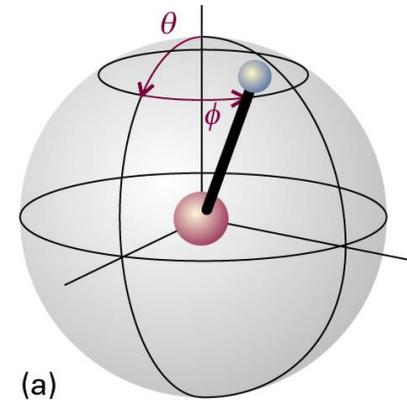


**N atomi, 3N coordinate cartesiane
(gradi di libertà)**

3 Coord. per Moto Traslazionale (moto del baricentro)

2 / 3 Moto Rotazionale in molecole lineari/non lineari o

(θ , ϕ esprimono l'orientazione rispetto alla retta passante per 2 punti del corpo rigido)



- Escludendo i gradi di libertà traslazionali e rotazionali restano:

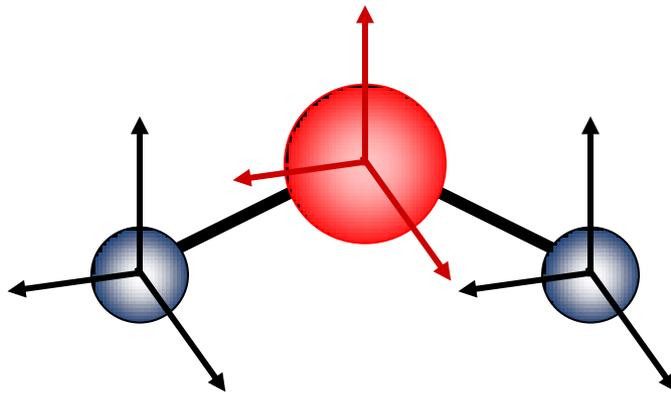


$3N-6$ coordinate in molecole non lineari
 $3N-5$ coordinate in molecole lineari

Queste coordinate possono descrivere i moti di vibrazione molecolari

Cercheremo un'opportuna trasformazione di similitudine (combinazioni lineari linearmente indipendenti) che ci consenta di descrivere i soli moti vibrazionali (coordinate normali di vibrazione)

Es



$3 \times 3 = 9$ gradi di libertà

Per distinguere tra i moti vibrazionali e quelli che non ci interessano (rotazionali e traslazionali) è utile cambiare sistema di coordinate

$$\left| x_1 \quad y_1 \quad z_1 \quad x_2 \quad y_2 \quad z_2 \quad x_3 \quad y_3 \quad z_3 \right|$$

Trasformazione di similitudine

9 coordinate \rightarrow $9 - 6 = 3$
coordinate

$$\left| Q_1 \quad Q_2 \quad Q_3 \right|$$

Coordinate Vibrazionali

Problema che bisogna risolvere: descrizione del moto vibrazionale di

- N masse (atomi) accoppiate
- ogni massa è descritta da coordinate cartesiane di spostamento $\{x_i, y_i, z_i\}$ (ξ_i)
- le masse sono connesse da forze

$$F_i = -\frac{dV}{d\xi_i}$$

scriviamo l'energia cinetica e potenziale per la molecola con N atomi

- **energia cinetica** $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$

Indicando per ogni massa m_i
le 3 coordinate di
spostamento con la coordinata
generica ξ_i

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i (\dot{\xi}_i)^2$$

con i che va da 1 a $3N$ e $m_i = m_1$
per $i=1,2,3$; $m_i = m_2$ per $i=3,4,5$ e
così via.

- **energia potenziale**

Deve essere funzione delle coordinate di spostamento : possiamo espanderla in serie di Taylor delle coordinate di spostamento (come nel caso della biatomica)

$$V = V(0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots$$

si puo' porre =0

derivate prime 0= in $\xi=0$

costanti di forza k_{ij}

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} k_{ij} \xi_i \xi_j$$

k_{ij} costante di forza generalizzata: connettono lo spostamento ξ_i con lo spostamento ξ_j , quindi le vibrazioni degli atomi interagiscono attraverso le costanti di forza

Per semplificare la trattazione e' conveniente introdurre le coordinate cartesiane "massa-pesate" così definite

$$q_i = \sqrt{m_i} \xi_i$$

In termini di queste coordinate l'en. cinetica e l'energia potenziale prendono le seguenti forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left(\frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

costanti di forza

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)$$

$$f_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i} \sqrt{m_j}}$$

Energia totale del sistema

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

I termini "misti" descrivono l'accoppiamento tra i moti nucleari che avviene attraverso le costanti di forza (oscillatori armonici accoppiati)

- gli elementi f_{ij} possono essere raggruppati nella **matrice f** ($3N \times 3N$) **delle costanti di forza**.
- la matrice f contiene termini extradiagonali generalmente non zero $\Rightarrow V$ non è diagonale.

Cerchiamo *nuove coordinate* (**coordinate normali di vibrazione**) che rendano diagonali sia T che V (in particolare la matrice delle costanti di forza)


$$Q_k = \sum_i^{3N} c_{ik} q_i$$

Le coordinate Q_k rappresentano la base in cui la matrice f è diagonale)

Cerchiamo una combinazione lineare delle coordinate cartesiane massa pesate che renda diagonale la matrice \mathbf{f} delle costanti di forza: troviamo gli autovalori e gli autovettori di \mathbf{f} . Gli autovalori di \mathbf{f} ($3N$) soddisfano il set di equazioni lineari omogenee

$$(\mathbf{f} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{c} = 0$$

Risolviendo il **determinante secolare** $|\mathbf{f} - \lambda \mathbf{I}| = 0$ si ottengono le radici (**autovalori**) della \mathbf{f} :

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3N}$$

Costanti di forza che indichiamo con f_i

Gli **autovettori** di \mathbf{f} che sono le combinazioni lineari:

$$Q_k = \sum_i^{3N} c_{ik} q_i$$

si trovano risolvendo il set di equazioni simultanee per ogni autovalore λ_K

$$(\mathbf{f} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{c} = 0$$

che consentono di determinare i c_{iK} ($i = 1, \dots, 3N$)

Gli autovettori Q_k di f sono le coordinate normali di vibrazione (combinazioni lineari delle coordinate massa-pesate)

$$Q_k = \sum_i^{3N} c_{ik} q_i$$

La diagonalizzazione della f mostra che dei $3N$ autovalori solo $3N-6$ (5) sono diversi da zero



Le coordinate normali di vibrazione sono in numero di $3N-6$ e sono indipendenti tra loro

Si possono esprimere l'energia cinetica e potenziale in termini delle coordinate normali

l'energia cinetica rimane diagonale

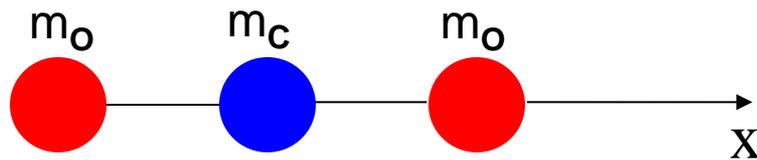
$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \dot{Q}_i^2$$

e l'energia potenziale ora è una somma di termini indipendenti tra loro (è diagonale) :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} f_i Q_i^2$$

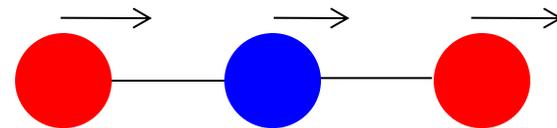
f_i sono gli autovalori della matrice f delle costanti di forza

CO_2



$$f_2 = 0$$

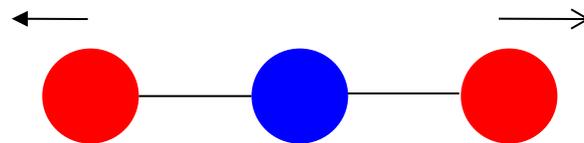
$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{M_T}} (\sqrt{m_o} q_1 + \sqrt{m_c} q_2 + \sqrt{m_o} q_3)$$



traslazione

$$f_1 = \frac{k}{m_o}$$

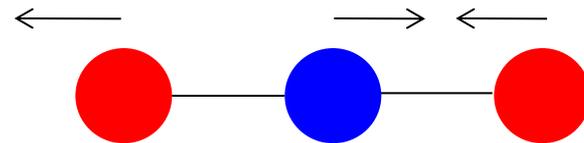
$$\longrightarrow Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_3)$$



stiramento simmetrico

$$f_3 = \frac{k}{\mu}$$

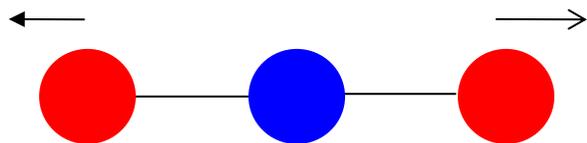
$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2M_T}} (\sqrt{m_c} q_1 - 2\sqrt{m_o} q_2 + \sqrt{m_c} q_3)$$



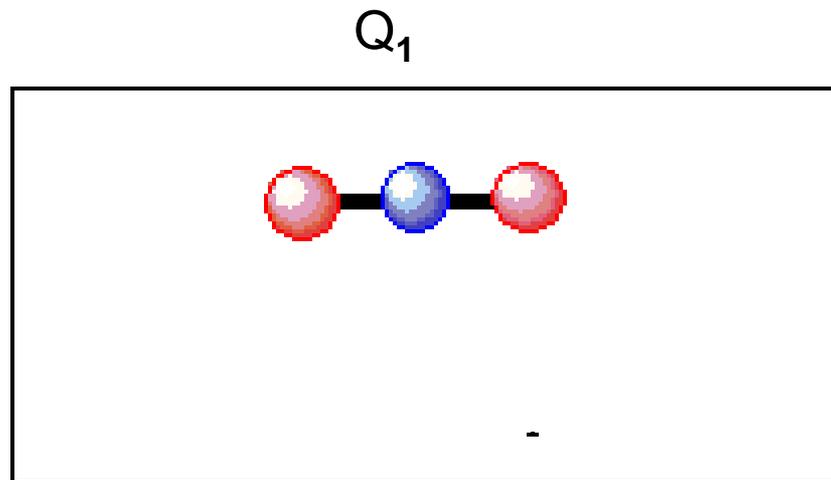
Stiramento asimmetrico

$$f_1 = \frac{k}{m_o}$$

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_3)$$

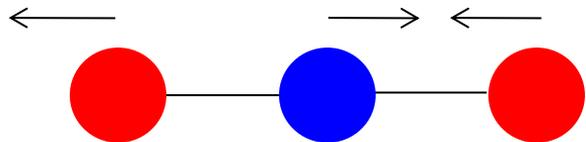


stiramento simmetrico

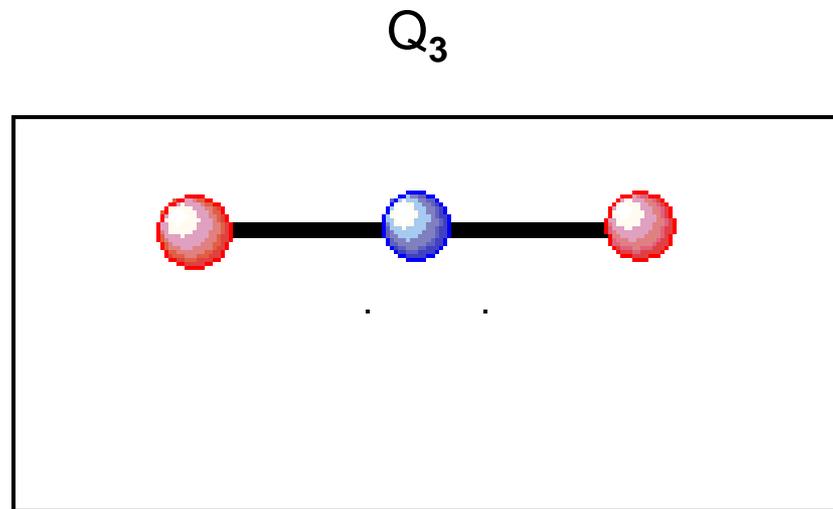


$$f_3 = \frac{k}{\mu}$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2M_T}}(\sqrt{m_C}q_1 - 2\sqrt{m_O}q_2 + \sqrt{m_C}q_3)$$

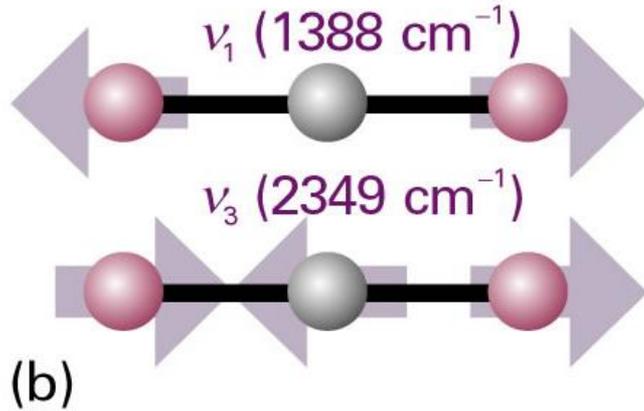


Stiramento asimmetrico



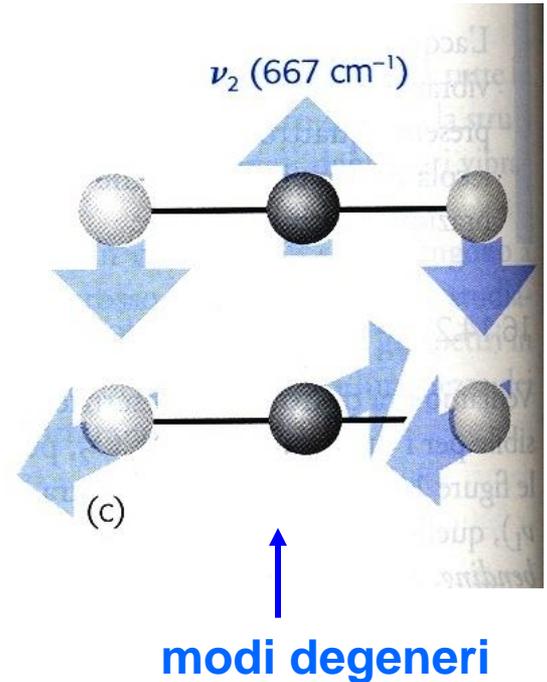
Modi normali di CO_2 : $3N-5 = 4$

I modi normali sono indipendenti e risuonano a frequenze diverse e ben definite



modi normali di stretching

modi normali angolari (bending)



L'Hamiltoniano vibrazionale puo' essere scritto in termini delle coordinate normali

$$H_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} f_i Q_i^2 \right] \longrightarrow H_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} H_i$$

H è una sommatoria di termini indipendenti

La funzione d'onda corrispondente si puo' scrivere come prodotto di temini

$$\Phi_{vib} = \phi_1(Q_1) \cdot \phi_2(Q_2) \cdot \dots \cdot \phi_{3N-6}(Q_{3N-6})$$

L'operatore H_i opera solo sulla funzione ϕ_i che dipende da Q_i quindi il problema si riconduce alla soluzione delle $3N-6$ equazioni

$$H_i \phi_i(Q_i) = E_i \phi_i(Q_i) \longrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} f_i Q_i^2 \right] \phi_i = E_i \phi_i$$

equazione di un oscillatore armonico

- soluzioni (autovalori) per l'energia

$$E_i = h\nu_i^0 \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

frequenza armonica dell'i-mo modo normale

L'energia totale vibrazionale è $E(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3N-6}) = \sum_i h\nu_i^0 \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$



energia vibrazionale GS

$$E \equiv E(0,0\dots0) = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i^0$$

l'energia di punto zero puo' essere significativamente grande

- funzioni d'onda vibrazionali

$$\phi_i = N_{\nu_i} H_{\nu_i}(y_i) e^{-\frac{y_i^2}{2}} \quad y_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} Q_i$$

funzione d'onda del GS

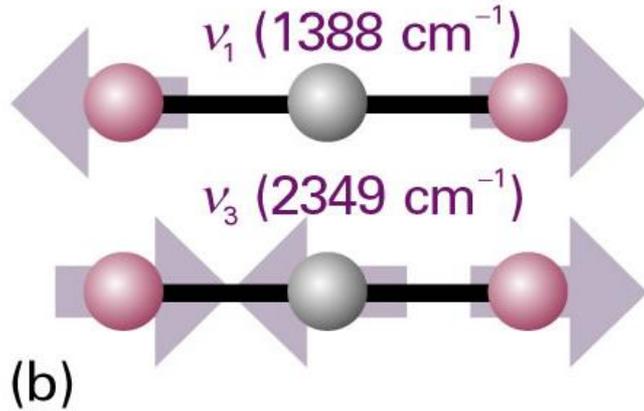
$$\Phi_0 = N \prod_i e^{-y_i^2/2}$$

Riepilogo

- Una molecola poliatomica costituita da N atomi ha $3N-6$ (5) gradi di libertà o coordinate normali vibrazionali
- il moto di vibrazione è complesso e coinvolge gli spostamenti di tutti gli atomi ma può venir scomposto in $3N-6$ moti armonici (modi normali) indipendenti la cui sovrapposizione costituirà il reale moto di vibrazione della molecola
- per "modo normale" si intende un moto armonico (o anarmonico) cui partecipano tutti gli atomi della molecola; ogni modo normale è descritto tramite una coordinata normale che è combinazione lineare delle $3N$ coordinate cartesiane massa-pesate
- in un modo normale gli atomi eseguono semplici oscillazioni armoniche attorno alla sua posizione di equilibrio:
 - ▶▶ tutti i nuclei si muovono con la stessa frequenza
 - ▶▶ sono in fase
 - ▶▶ l'ampiezza varia (misura della partecipazione di ogni singolo atomo al moto)

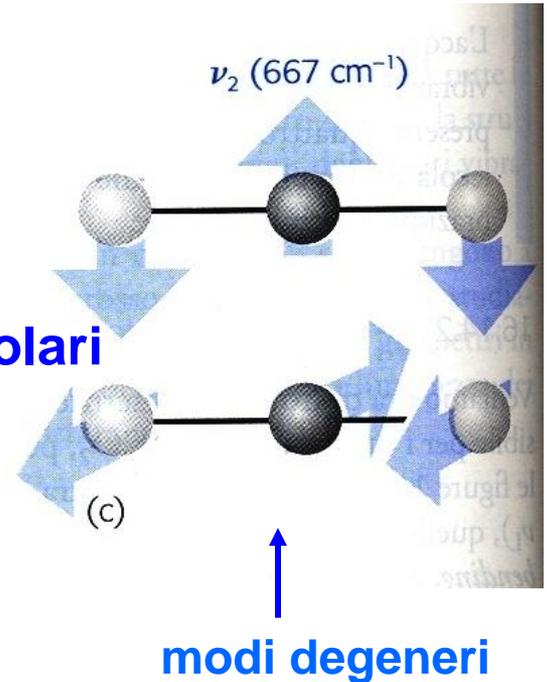
Modi normali di CO₂ : $3N-5 = 4$

I modi normali sono indipendenti e risuonano a frequenze diverse e ben definite



modi normali di stretching

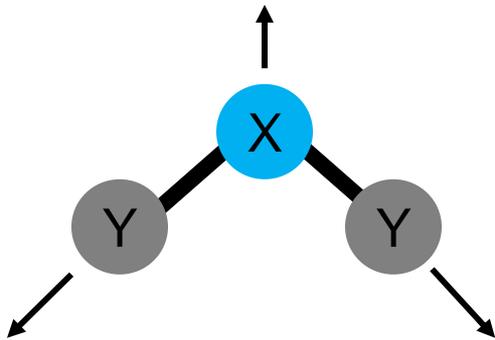
modi normali angolari (bending)



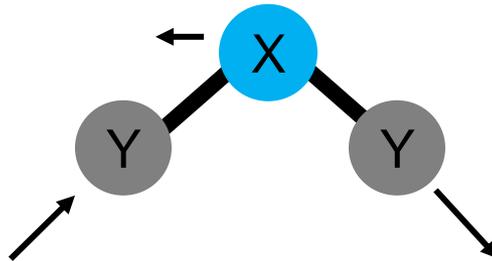
Ciascuna coordinata normale può essere rappresentata graficamente da un insieme di vettori che mostrano gli spostamenti relativi dei vari atomi durante una data vibrazione.

Esempio:

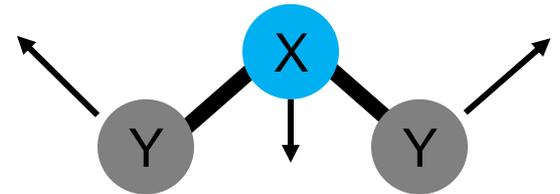
le Coordinate Normali di una molecola piegata XY_2 corrispondono a 3 insiemi di vettori



“stretching simmetrico”



“stretching asimmetrico”



“bending”

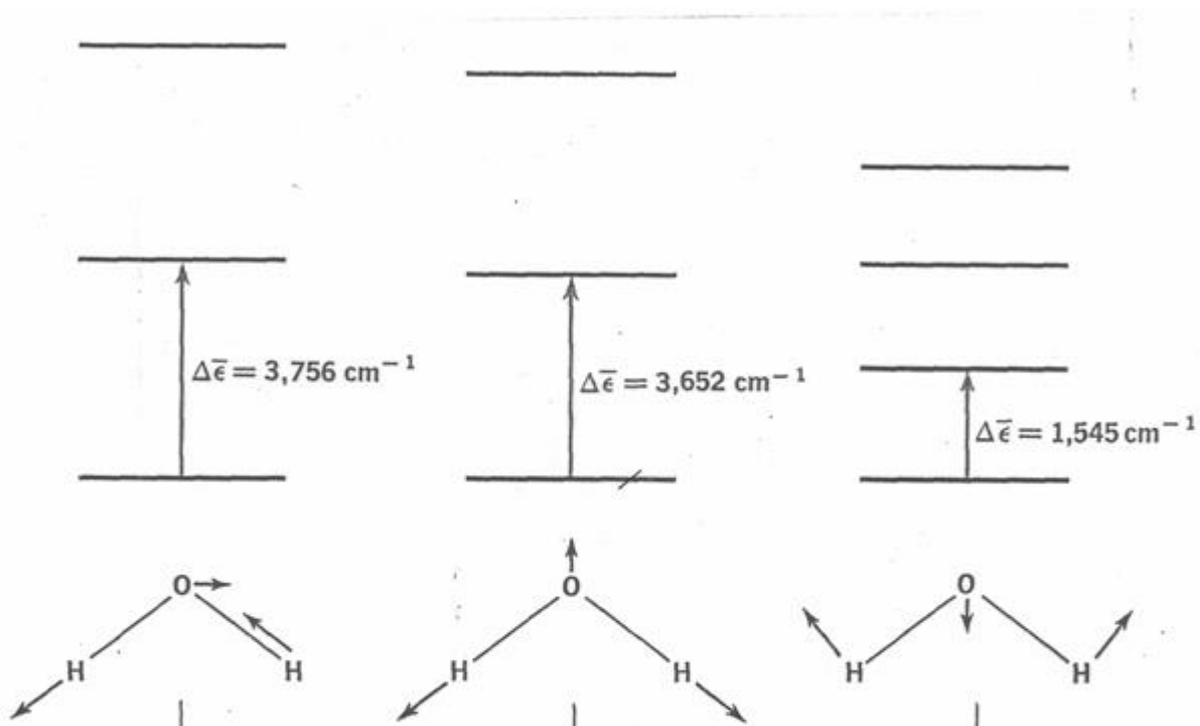
MODI NORMALI H₂O (3N-6=3)

Livelli energetici

$$E_i = h\nu_i^0 \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

in numeri d'onda

$$\tilde{G}_i = \tilde{\nu}_i^0 \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$



stretching asimmetrico
3756 cm⁻¹

stretching simmetrico
3652 cm⁻¹

Bending
1545 cm⁻¹

Regole di selezione

Solo i modi normali che comportano una variazione del momento di dipolo sono IR attivi

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_e + \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots$$

Si considera un modo normale alla volta; per ogni modo normale

$$\langle 00 \dots v_i, 0 \dots 0 | \bar{\mu} | 00 \dots v_i, 0 \dots 0 \rangle = \langle v_i | \bar{\mu}_e | v_i \rangle + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v_i | Q_i | v_i \rangle$$

ortogonalità

➡ **Regola di selezione generale** $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$

Sono attivi all'IR solo i modi normali che comportano una variazione di μ

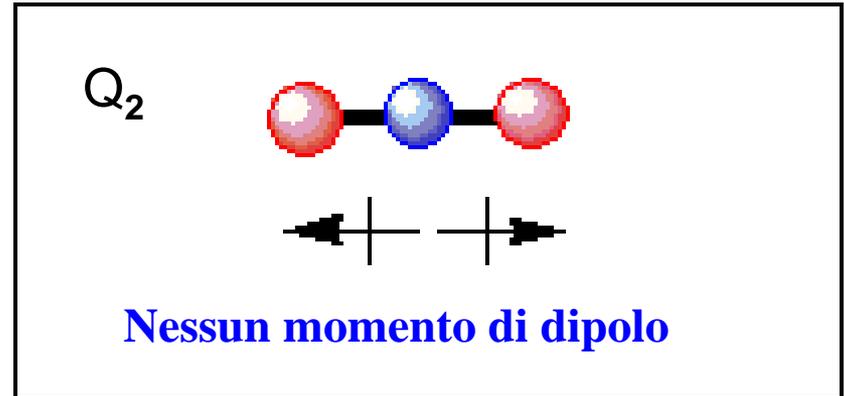
➡ **Regola di selezione specifica** $\Delta v_i = \pm 1$

Nei casi semplici non è difficile valutare se μ varia con Q_i .

CO₂

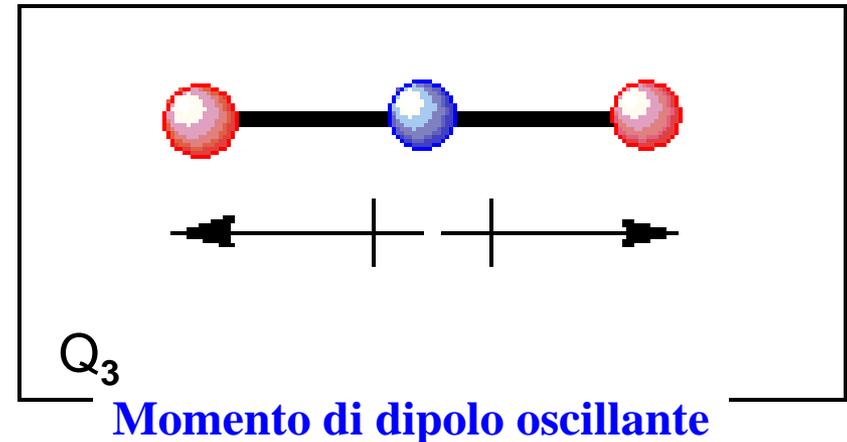
$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_2} \right)_0 = 0 \quad \longrightarrow$$

Vibrazione IR inattiva



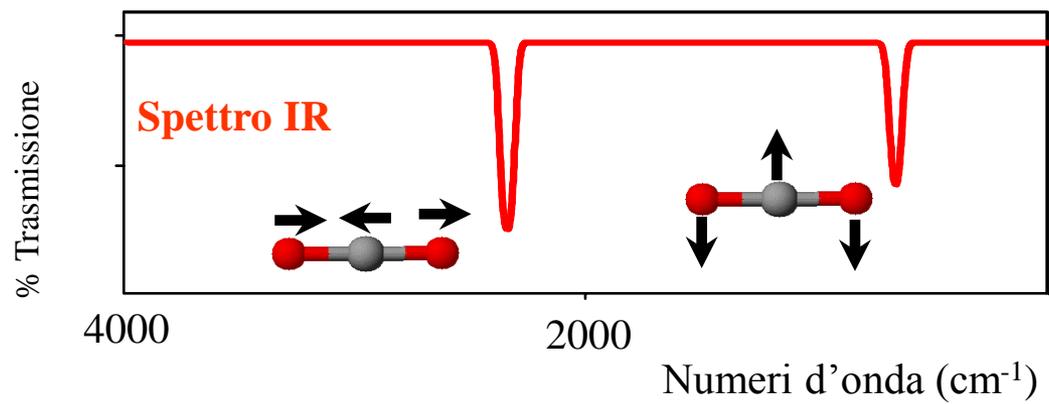
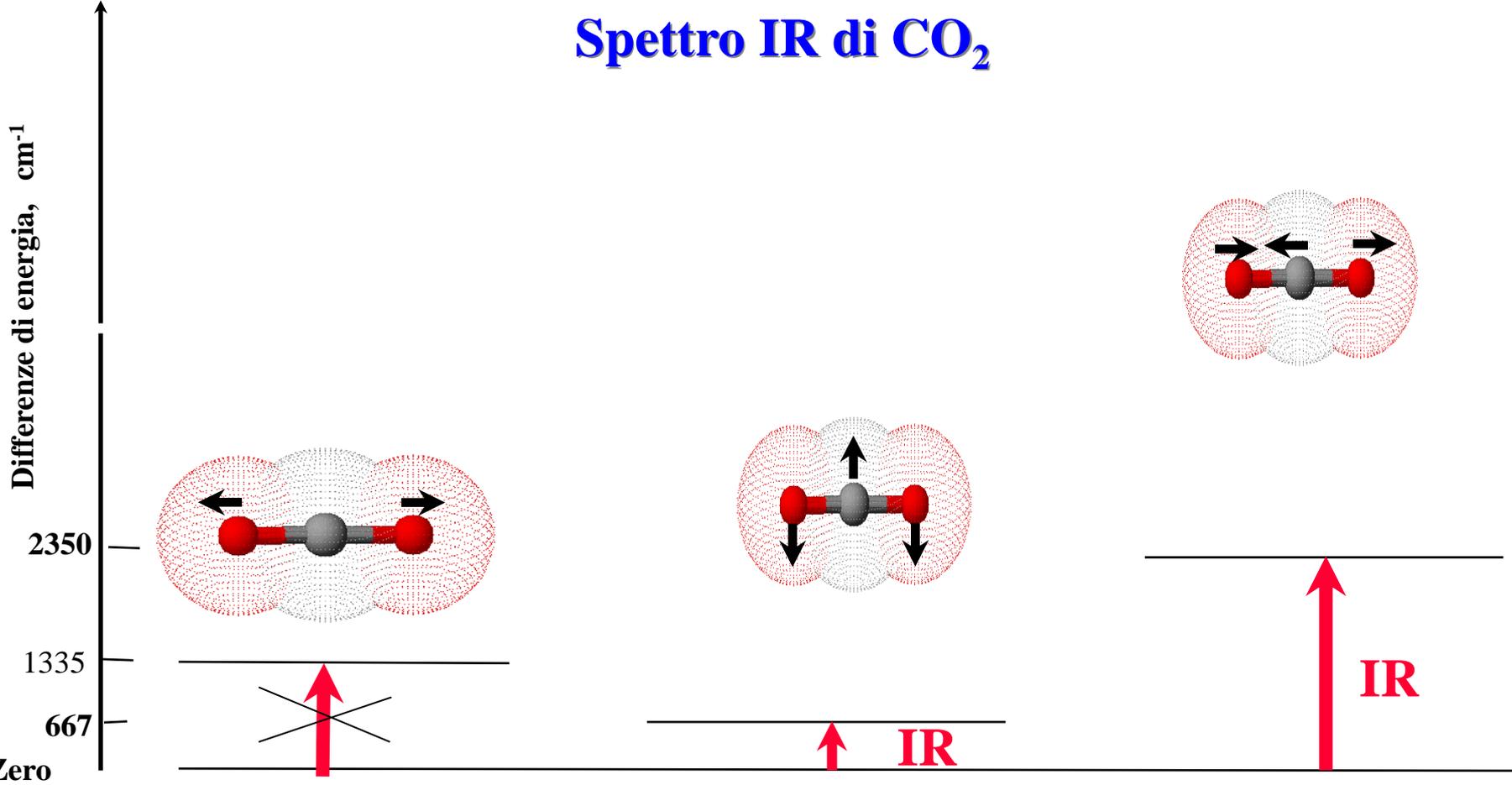
$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_3} \right)_0 \neq 0 \quad \longrightarrow$$

Vibrazione IR attiva



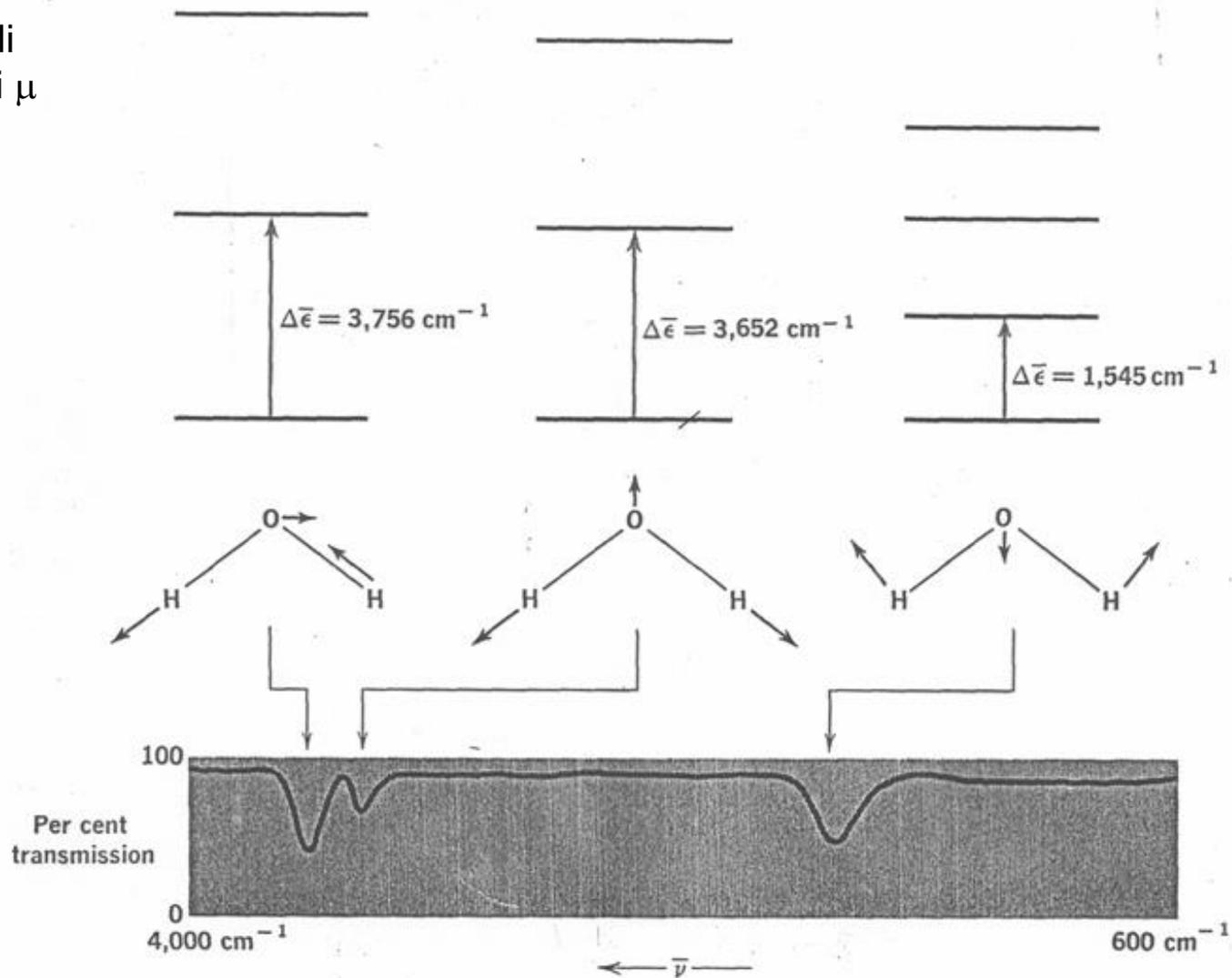
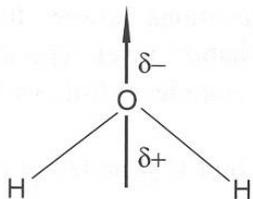
I modi normali per i quali si ha variazione del mom. di dipolo sono detti IR attivi. La teoria dei gruppi è importante per determinare quali modi sono IR attivi

Spettro IR di CO₂

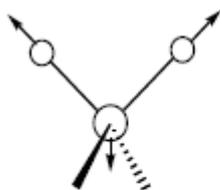


Spettro IR di H₂O

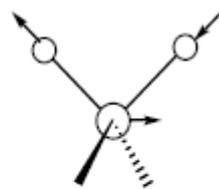
H₂O: tutti e tre i modi normali producono una variazione di μ (IR attivi)



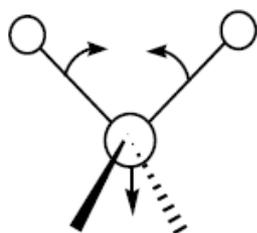
Tipi di modi normali



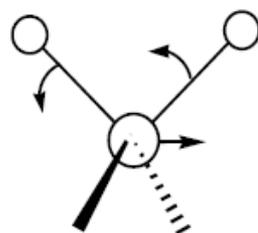
Stretching
simmetrico
 $\nu_s \text{CH}_2$



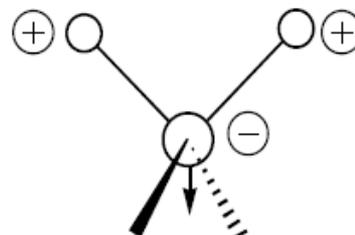
Stretching
antisimmetrico
 $\nu_{as} \text{CH}_2$



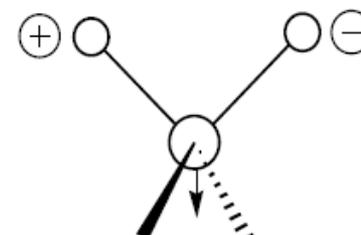
Bending nel piano
o scissoring
 $\delta_s \text{CH}_2$



Bending nel piano
o rocking
 ρCH_2



Bending fuori dal piano
o wagging
 ωCH_2



Bending fuori dal piano
o twisting
 τCH_2

Effetti di anarmonicità

Il carattere anarmonico dei modi normali è responsabile di una struttura spettrale più complessa di quella prevedibile nel modello armonico (bande fondamentali)

Consideriamo l'effetto dell'anarmonicità elettrica

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i +$$

Fondamentali

$$\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 +$$

Armoniche superiori, $\Delta v_i = \pm 2$

$$\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

Toni di combinazione (è eccitato più di un modo alla volta)

Livelli e transizioni vibrazionali di SO_2

L'anarmonicità consente, oltre alle transizioni fondamentali, ulteriori transizioni tra livelli vibrazionali

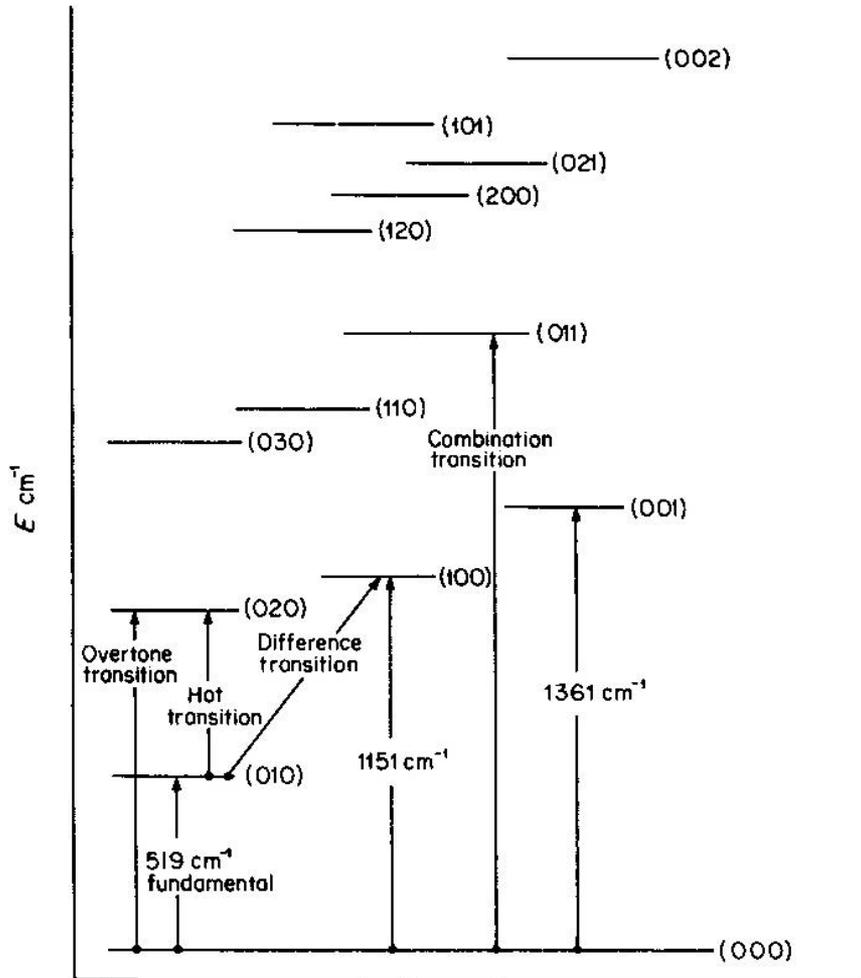


Figure 3.3.1 Schematic drawing of the harmonic energy levels, in units of cm^{-1} , of SO_2

- **GS** : tutti i n.quantici sono =0
 $E_k(000)$
- **Livelli fondamentali** : tutti i n.quantici sono =0 tranne uno che è =1 : $E_k(100)$
- **Livelli di sovratono** : tutti i n.quantici sono =0 tranne uno che è >1
 $E_k(020)$
- **Livelli di combinazione**: due (o più) n.quantici sono $\neq 0$
 $E_k(011)$

le **transizioni tra questi livelli** danno origine a bande IR osservabili a frequenze così denominate

- **Frequenze fondamentali : GS → livello fondamentale**

Le corrispondenti bande sono le più intense

- **Sovratoni (o armoniche superiori) : GS → livello di sovratono**

Sono bande generalmente più deboli

Nell'approssimazione armonica i sovratoni cadono a multipli interi (2 o 3) della frequenza fondamentale.

- **Toni di combinazione : GS → livello di combinazione**

eccitazione simultanea di 2 modi

Si osservano bande a:

frequenze differenza: (bande differenza) $\nu_l - \nu_k$

frequenza somma : (bande somma) $\nu_l + \nu_k$

NB. Il numero di toni di combinazione aumenta all'aumentare dell'energia; non sono di interesse nell'IR

- **Hot transitions (bande calde) : sovratono → sovratono**

Si osservano solo se il livello di sovratono è popolato

Nell'appross. armonica hanno la stessa frequenza della corrispondente fondamentale

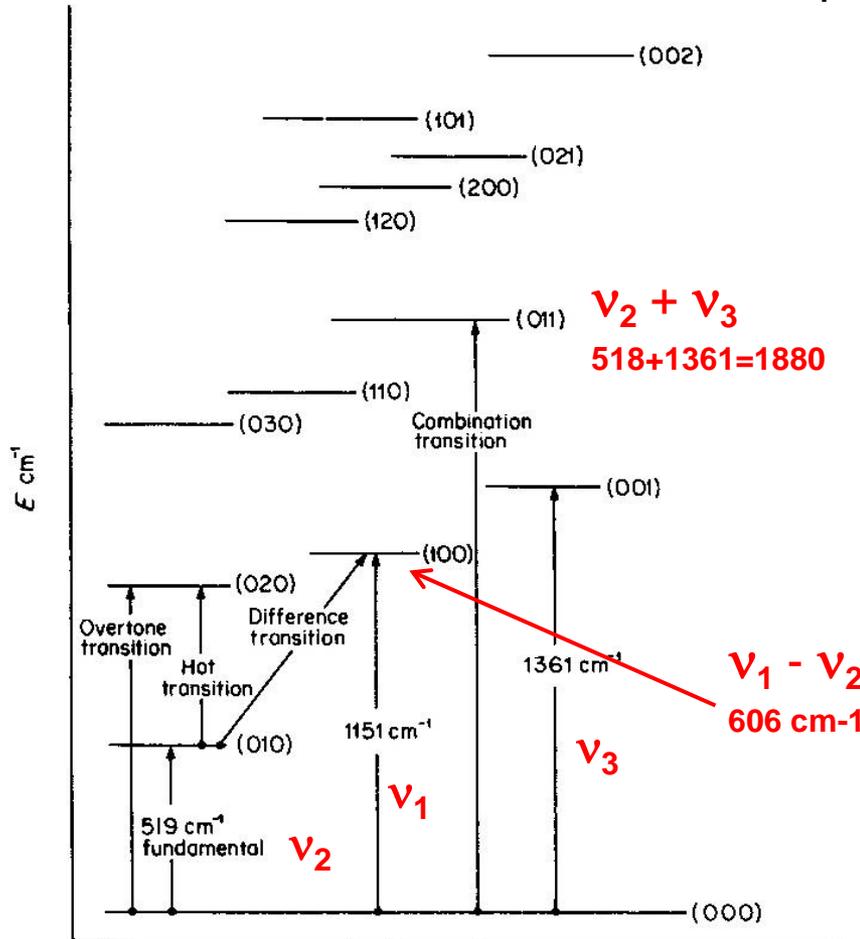
SO₂ : tutti i modi normali sono IR attivi e compaiono nello spettro alle frequenze fondamentali

$$\tilde{\nu}_1 = 1151 \text{ cm}^{-1} (000) \rightarrow (100) \quad \text{stretch.simm.}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 519 \text{ cm}^{-1} (000) \rightarrow (010) \quad \text{bending.}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 1361 \text{ cm}^{-1} (000) \rightarrow (001) \quad \text{stretch.asimm.}$$

Sono inoltre osservabili altre transizioni permesse per anarmonicità

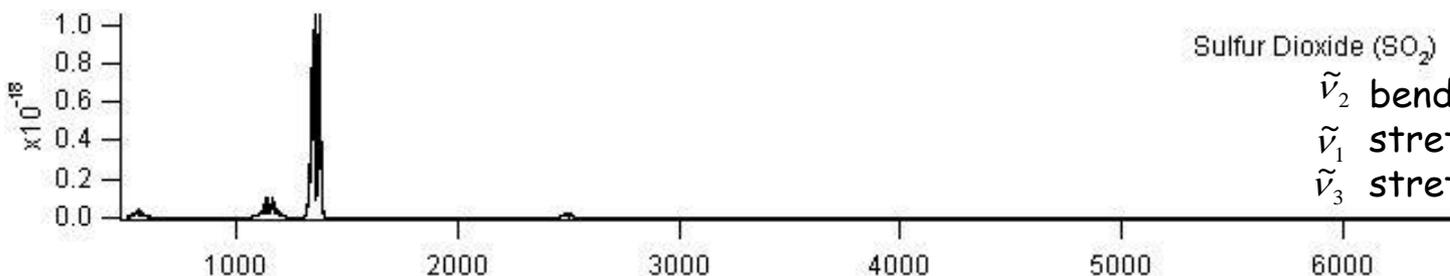


cm ⁻¹	assegnamento	Lower level			upper level		
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3
519	ν_2 fond	0	0	0	0	1	0
606	$\nu_1 - \nu_2$ diff	0	1	0	1	0	0
1151	ν_1 fond	0	0	0	1	0	0
1361	ν_3 fond	0	0	0	0	0	1
1871	$\nu_2 + \nu_3$ somma	0	0	0	0	1	1
2305	$2\nu_1$ I sovratono	0	0	0	2	0	0
2499	$\nu_1 + \nu_3$ somma	0	0	0	1	0	1

Figure 3.3.1 Schematic drawing of the harmonic energy levels, in units of cm⁻¹, of SO₂

Spettro IR di SO₂

Oltre alle frequenze di vibrazione fondamentali, nello spettro si possono osservare **sovratoni e toni di combinazione** di debole intensità. **Ogni banda di debole intensità** osservata nello spettro di SO₂ è associata ad effetti di anarmonicità.

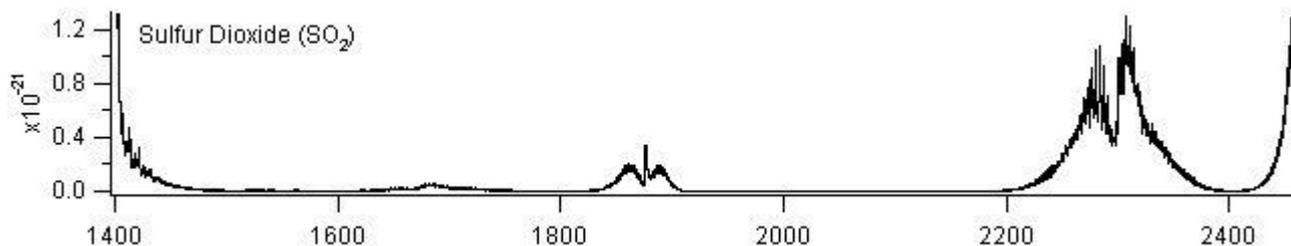


Sulfur Dioxide (SO₂)

$\tilde{\nu}_2$ bending : 518 cm⁻¹

$\tilde{\nu}_1$ stretch.simm: 1152 cm⁻¹

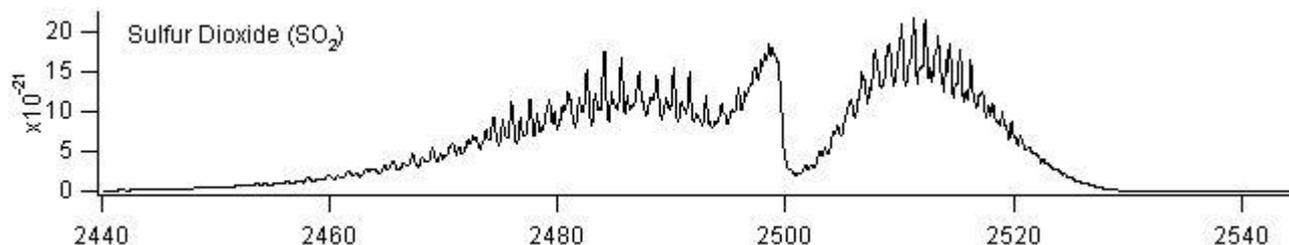
$\tilde{\nu}_3$ stretch. asim. : 1362 cm⁻¹



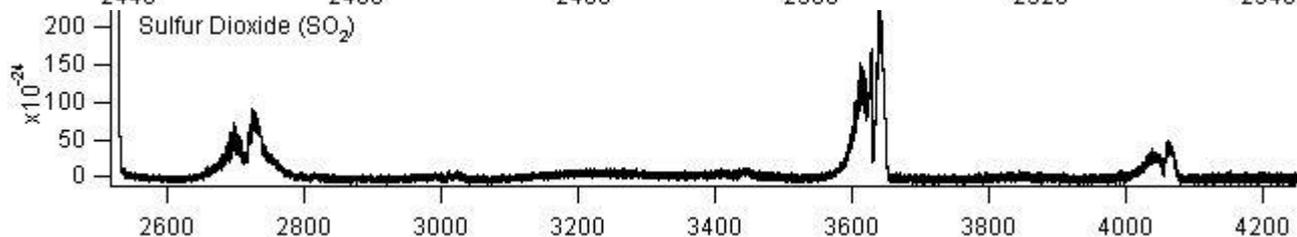
$2\nu_1$, 2305 cm⁻¹

I sovratono

$\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$: 1871 cm⁻¹



$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$: 2500 cm⁻¹



Simmetria e modi normali di vibrazione IR attivi

Spesso è complicato conoscere la forma particolare delle coordinate normali e stabilire da questa se un modo normale è attivo all'IR.

Molte informazioni sull'attività IR dei modi normali di una molecola (transizioni permesse) si possono ottenere utilizzando la teoria dei gruppi.

Il primo passo **consiste nel classificare i modi normali secondo le specie di simm. del gruppo puntuale cui la molecola appartiene**

H₂O

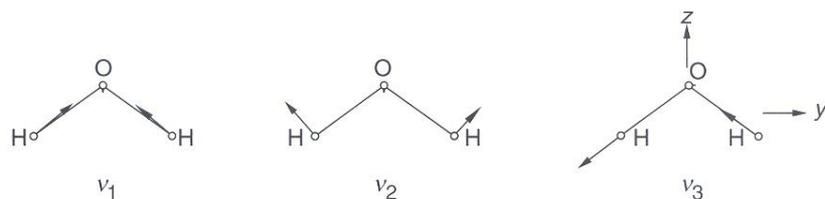


Figure 4.15 The normal vibrations of the H₂O molecule

C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
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}

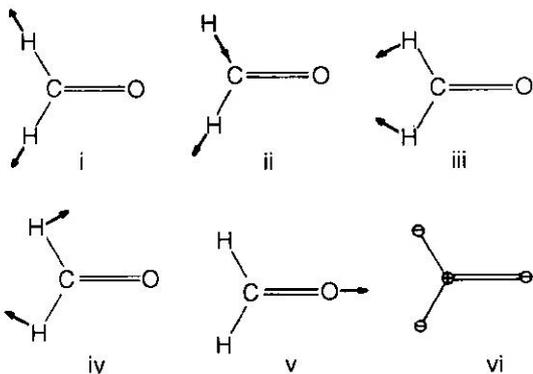
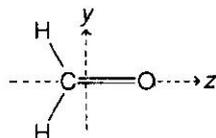
$$\Gamma(\phi_{(v_1)}) = A_1$$

$$\Gamma(\phi_{(v_2)}) = A_1$$

$$\Gamma(\phi_{(v_3)}) = B_2$$

Esempio

Question. The formaldehyde molecule, which is planar, has six normal vibrations, which can be represented approximately as follows:



From these it follows that the symmetry species $\Gamma(\psi_{\nu})$ of the vibrations are given by:

$$\begin{aligned}\Gamma(\psi_{\nu(i)}) &= A_1 \\ \Gamma(\psi_{\nu(ii)}) &= B_2 \\ \Gamma(\psi_{\nu(iii)}) &= A_1 \\ \Gamma(\psi_{\nu(iv)}) &= B_2 \\ \Gamma(\psi_{\nu(v)}) &= A_1 \\ \Gamma(\psi_{\nu(vi)}) &= B_1\end{aligned}$$

The classifications could have been made by using any two of C_2 , $\sigma_v(xz)$ and $\sigma'_v(yz)$ since any two of these are generating elements, and the character under I is always 1 in this point group.

Commonly used descriptions for these vibrations are: (i) symmetric CH-stretch, (ii) antisymmetric CH-stretch, (iii) CH₂-scissors, (iv) CH₂-rock, (v) CO-stretch, (vi) out-of-plane bend.

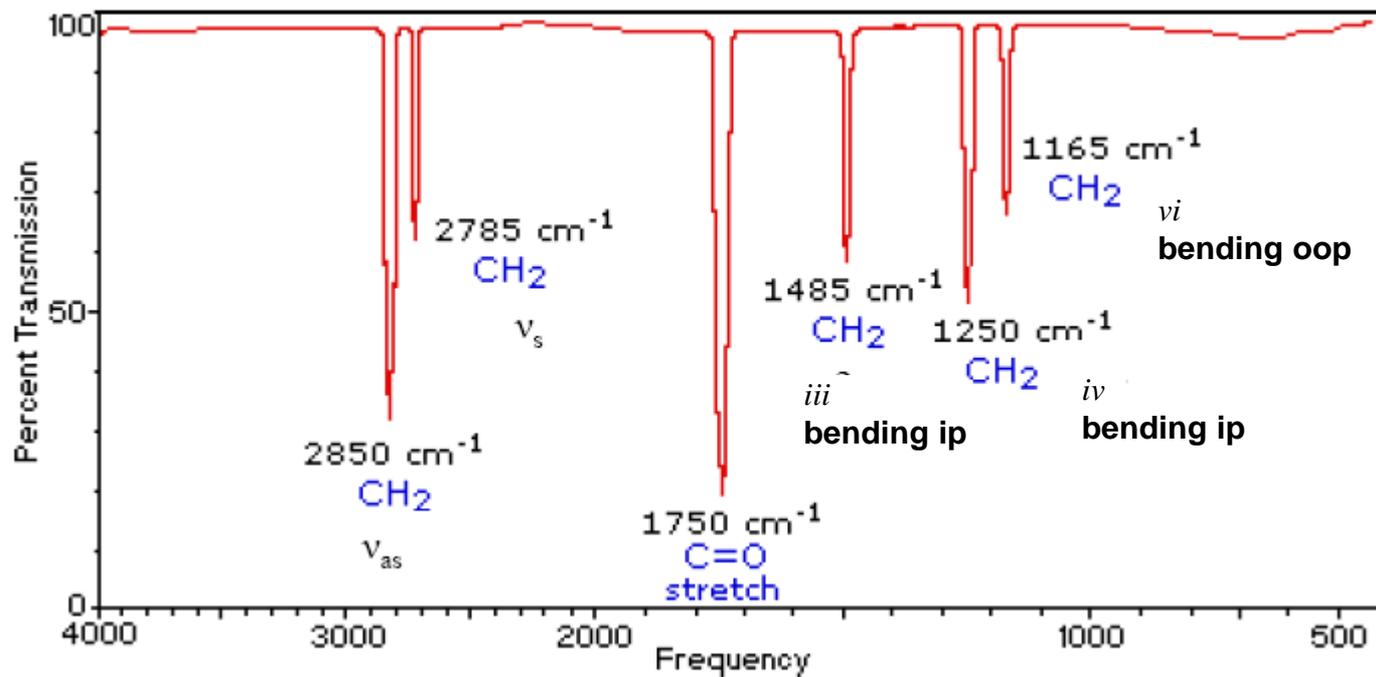
C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

Caratteri delle vibrazioni rispetto alle operazioni di simmetria di C_{2v}

Vibration	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
(i)	1	1	1	1
(ii)	1	-1	-1	1
(iii)	1	1	1	1
(iv)	1	-1	-1	1
(v)	1	1	1	1
(vi)	1	-1	1	-1

**In generale :
una modo normale non-degenere puo' essere solo
simmetrico (+1) o
antisimmetrico (-1) rispetto ad
ogni operazione di simmetria**

Formaldehyde, H₂C=O



una vibrazione degenera puo' cambiare per piu' del solo segno:
 un'operazione di simmetria su una vibrazione degenera puo'
 trasformarsi in una combinazione lineare dei due modi degeneri

Es. di degenerazione : C_{3v}

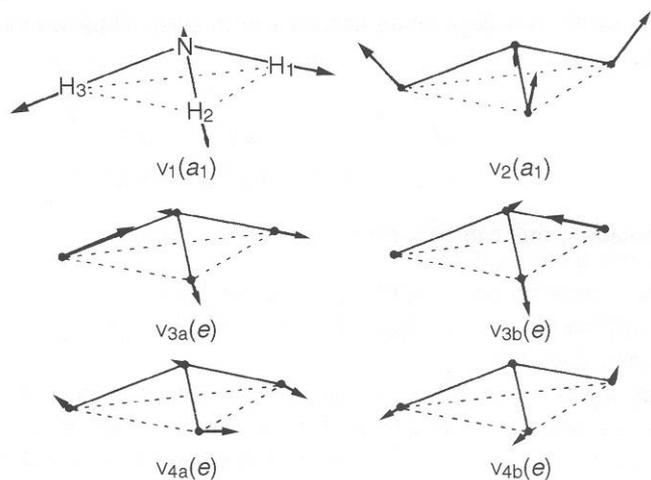


Figure 4.17 Normal vibrations of the NH_3 molecule

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)

Classificazione per simmetria dei modi normali : non entriamo nel dettaglio di come la teoria dei gruppi permette di ricavare il numero di modi normali appartenenti alle varie specie di simmetria di un gruppo. Diciamo solo che:

- La teoria dei gruppi fornisce delle "regole" che consentono di ricavare il **numero** di modi normali appartenenti ad ogni RI del gruppo di simmetria della molecola.
- Le regole sono diverse se si considerano modi normali non-degeneri o degeneri
- esistono tabelle che riportano le formule da utilizzare per ricavare questo numero per ciascuno dei gruppi puntuali.

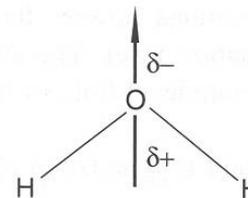
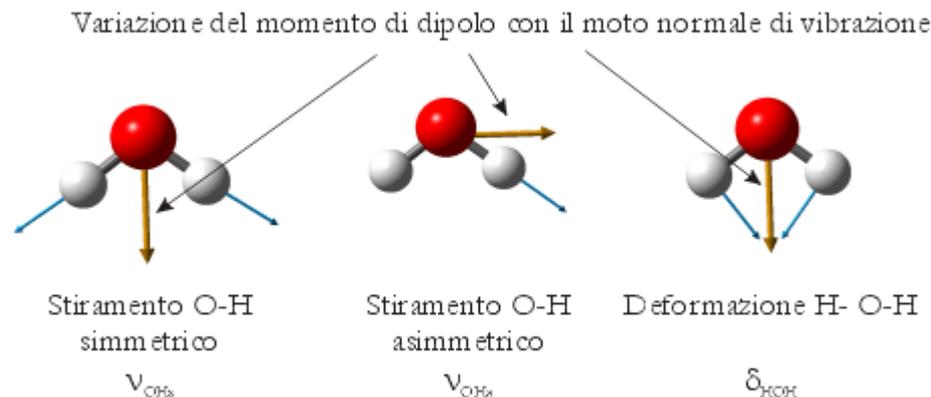
Una volta stabilite le specie di simmetria dei modi normali bisogna determinare quali transizioni sono permesse (modi normali «attivi»)

Ricordiamo che l'intensità di una transizione vibrazionale è proporzionale al quadrato del momento della transizione M_{if} ; per la transizione fondamentale di un modo normale i

$$\overline{M}_{0-1} = \langle \phi_1^i | \overline{\mu} | \phi_0^i \rangle$$

Un modo normale è IR attivo se produce una variazione del momento di dipolo molecolare

H₂O



H₂O: tutti e tre i modi normali producono una variazione di μ (IR attivi)

HC≡CH

	Label	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Symmetry species	Infrared active?	Raman active?
symmetric CH stretch	ν_1	3374	σ_g^+	no	yes
CC stretch	ν_2	1974	σ_g^+	no	yes
antisymmetric CH stretch	ν_3	3287	σ_u^+	yes	no
<i>trans</i> bend	ν_4	612	π_g	no	yes
<i>cis</i> bend	ν_5	729	π_u	yes	no

HC≡CH : solo i due modi normali ν_3 e ν_5 producono una variazione di μ (IR attivi)

Figure 6.20 Normal modes of vibration of acetylene

Si dimostra che :

• Un integrale $\int f d\tau$ è diverso da zero se l'integrando:

(a) appartiene alla rappresentazione totalmente simmetrica (A, A_1, \dots)

$$\int f d\tau \neq 0 \quad \text{solo se} \quad \Gamma(f) = A$$

(b) contiene la rappresentazione totalmente simmetrica (A, A_1, A_{1g})

$$\int f d\tau \neq 0 \quad \text{solo se} \quad \Gamma(f) \supset A$$

• Il prodotto di due funzioni appartiene alla rappresentazione corrispondente al Prodotto Diretto delle loro rappresentazioni.

$$\int f d\tau = \int \phi_a \phi_b d\tau \quad \Gamma(\phi_a \phi_b) = ?$$

$$\Gamma(\phi_a \phi_b) = \Gamma(\phi_a) \times \Gamma(\phi_b)$$

Il Prodotto Diretto è A_1 quando le due rappresentazioni sono uguali.

Nel caso dell'integrale momento della transizione $0 \rightarrow 1$ sarà quindi

$$\bar{M}_{0-1} = \langle \phi_1^i | \bar{\mu} | \phi_0^i \rangle \neq 0$$

solo se

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(\bar{\mu}) \times \Gamma(\phi_0^i) \supseteq A$$

NB. M_{if} è un vettore, quindi è necessario considerare i tre contributi M_x , M_y e M_z : le componenti del momento di dipolo di ogni integrale appartengono alla stessa specie di simmetria delle Traslazioni

$$\Gamma(\mu_x) = \Gamma(T_x)$$

$$\Gamma(\mu_y) = \Gamma(T_y)$$

$$\Gamma(\mu_z) = \Gamma(T_z)$$

l'equazione $\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(\bar{\mu}) \times \Gamma(\phi_0^i)$ diventa
(considerando solo il caso non degenere)

almeno una delle 3 deve essere $\neq 0$
perché $M_{if} \neq 0$

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(x) \times \Gamma(\phi_0^i) = A$$

e/o

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(y) \times \Gamma(\phi_0^i) = A$$

e/o

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(z) \times \Gamma(\phi_0^i) = A$$

La funzione d'onda vibrazionale per $v = 0$ (GS) è sempre totalsimmetrica

Quindi le equazioni precedenti diventano

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(x) = A$$

e/o

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(y) = A$$

e/o

$$\Gamma(\phi_1^i) \times \Gamma(z) = A$$

Poiché il prodotto di due specie dà la totalsimmetrica se le due specie sono uguali si ottiene:

$$\Gamma(\phi_1^i) = \Gamma(x) \text{ e/o } \Gamma(y) \text{ e/o } \Gamma(z)$$

**transizioni vibrazionali dal GS
(caso non-degenere)**

La relazione ottenuta si può estendere a tutte le transizioni dal GS e ogni livello vibrazionale di sovratono o di combinazione

$$\Gamma(\phi_v^i) = \Gamma(x) \text{ e/o } \Gamma(y) \text{ e/o } \Gamma(z)$$

L'analoga regola di selezione per transizioni dal GS a livelli vibrazionali degeneri è :

$$\Gamma(\phi_{v'}) \supset \Gamma(x) \text{ e/o } \Gamma(y) \text{ e/o } \Gamma(z)$$

La procedura per determinare le regole di selezione per transizioni vibrazionali dal GS di una molecola è :

- assegnare la molecola ad un *point group*
- classificare i modi normali secondo le RI
- individuare le specie di simmetria delle traslazioni (componenti del dipolo)
- le transizioni permesse a partire dal GS $v=0$ sono

$$A \rightarrow \Gamma(x); \quad A \rightarrow \Gamma(y); \quad A \rightarrow \Gamma(z);$$



transizione polarizzata lungo x

Possiamo stabilire le RI anche di transizioni a piu' quanti e vedere se sono IR attive

H₂O

$$\Gamma(\phi_{(v_1)}) = A_1$$

$$\Gamma(\phi_{(v_2)}) = A_1$$

$$\Gamma(\phi_{(v_3)}) = B_2$$

In generale

- se la molecola compie una transizione a due quanti con specie di simmetria S (sovratoni), allora

$$\Gamma(\phi_{v'}) = S^2$$

- se la molecola compie una transizione a due quanti con specie di simmetria S e S' (toni di combinazione), allora

$$\Gamma(\phi_{v'}) = S \times S'$$

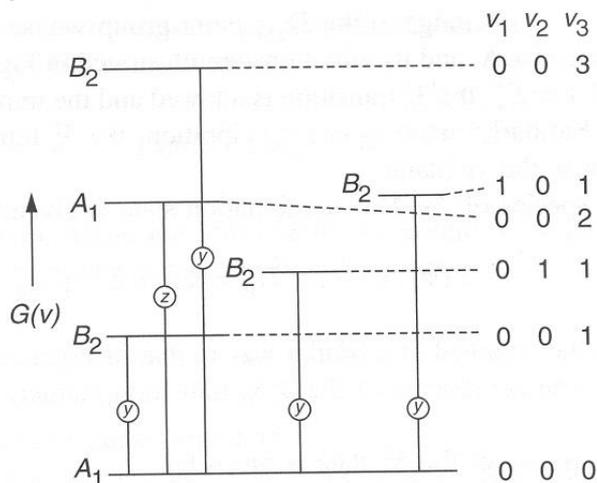


Figure 6.22 Symmetry species of some overtone and combination levels of H₂O together with directions of polarization of transition moments. The vibration wavenumbers are $\omega_1 = 3657.1 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1594.8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 3755.8 \text{ cm}^{-1}$

Es. di degenerazione : C_{3v}

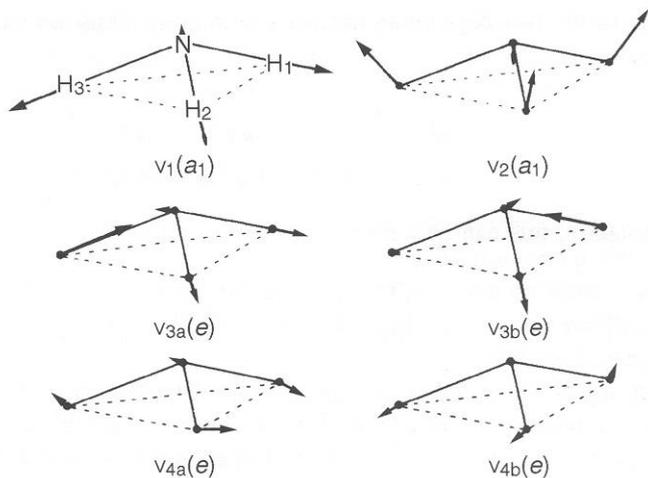


Figure 4.17 Normal vibrations of the NH_3 molecule

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)

$$\Gamma(v_1) = A_1$$

$$\Gamma(v_2) = A_1$$

$$\Gamma(v_3) = E$$

$$\Gamma(v_4) = E$$

Le transizioni v_3 e v_4 sono degeneri ed appartengono ad E

$$\Gamma(\phi_{v'}) \supset \Gamma(x) \text{ e/o } \Gamma(y) \text{ e/o } \Gamma(z)$$

Le transizioni sono permesse

Analisi degli spettri vibrazionali

- Le vibrazioni molecolari sono descritte dai *modi normali* ai quali partecipano tutti gli atomi.
- Non tutti gli atomi si spostano con la stessa ampiezza, quindi la frequenza della vibrazione è dominata dai gruppi di atomi che si spostano di più.
- Per questo è possibile individuare il contributo di particolari gruppi di atomi allo spettro vibrazionale di una molecola.

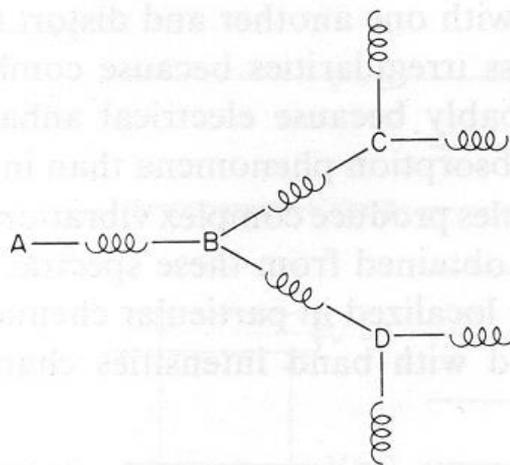


frequenze di gruppo

queste frequenze e le intensità associate sono trasferibili tra molecole.

Vibration type	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
C—H stretch	2850–2960
C—H bend	1340–1465
C—C stretch, bend	700–1250
C=C stretch	1620–1680
C≡C stretch	2100–2260
O—H stretch	3590–3650
C=O stretch	1640–1780
C≡N stretch	2215–2275
N—H stretch	3200–3500
Hydrogen bonds	3200–3570

Le zone dell'impronta digitale dipendono dallo scheletro di tutta la molecola.



se $m_A \approx m_B \approx m_C \approx m_D \dots$

e

$f_{A-B} \approx f_{B-C} \approx f_{B-D} \approx \dots$

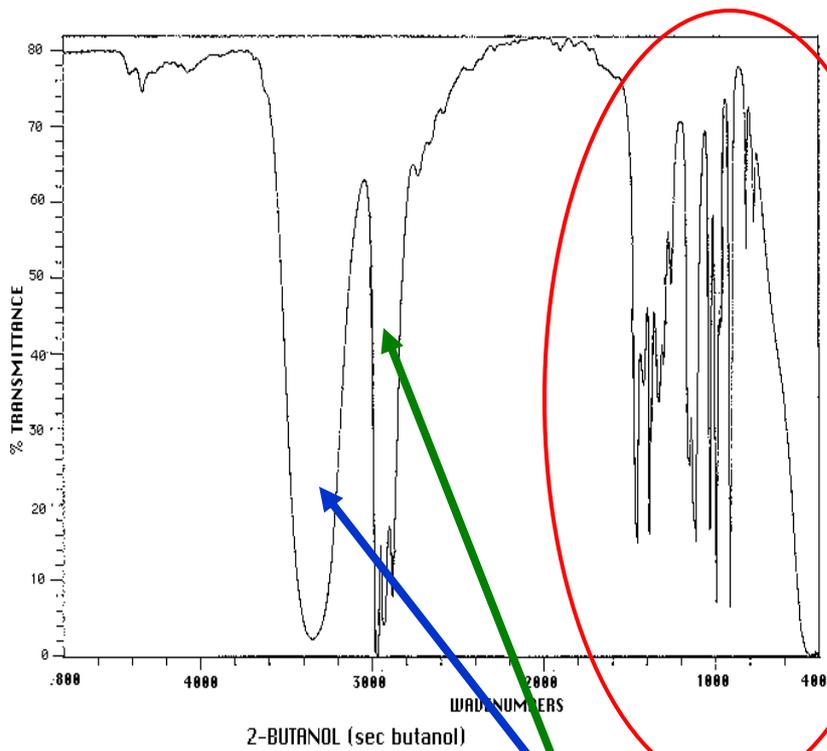
I $3N-6$ modi normali hanno una forma complessa che non può essere descritta solo in termini di un gruppo particolare

In questo caso tutti gli atomi contribuiscono e i modi sono fortemente accoppiati tra loro.

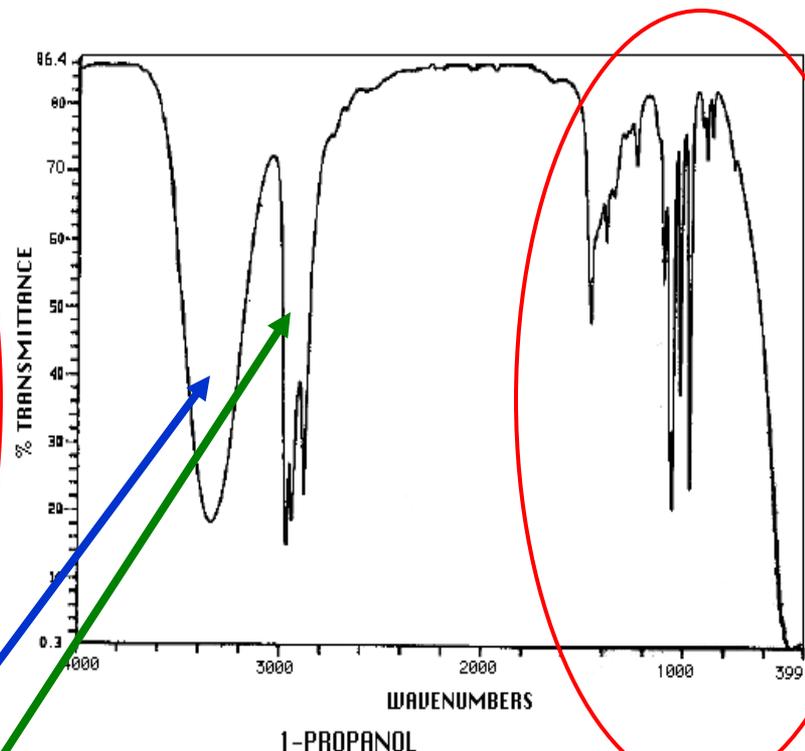


Vibrazioni complesse: 400-1400 cm^{-1} regione delle impronte digitali specifiche di ogni molecola

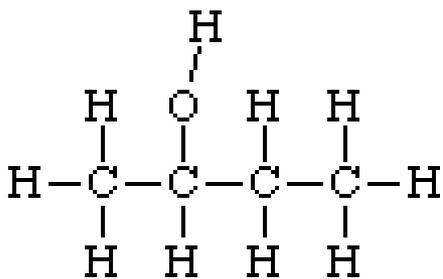
La maggior parte delle vibrazioni di gruppo è confinata alle molecole organiche. Nelle molecole inorganiche spesso questa approssimazione non è efficace. Complessi inorganici con leganti metallici mostrano alcune vibrazioni di gruppo caratteristiche del legante



2-BUTANOL (sec butanol)



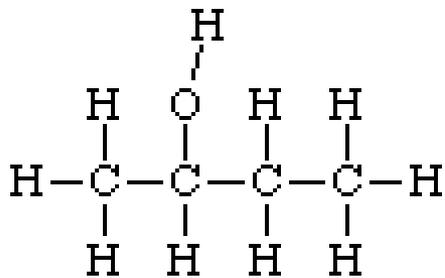
1-PROPANOL



Stretching O-H

Stretching CH₃

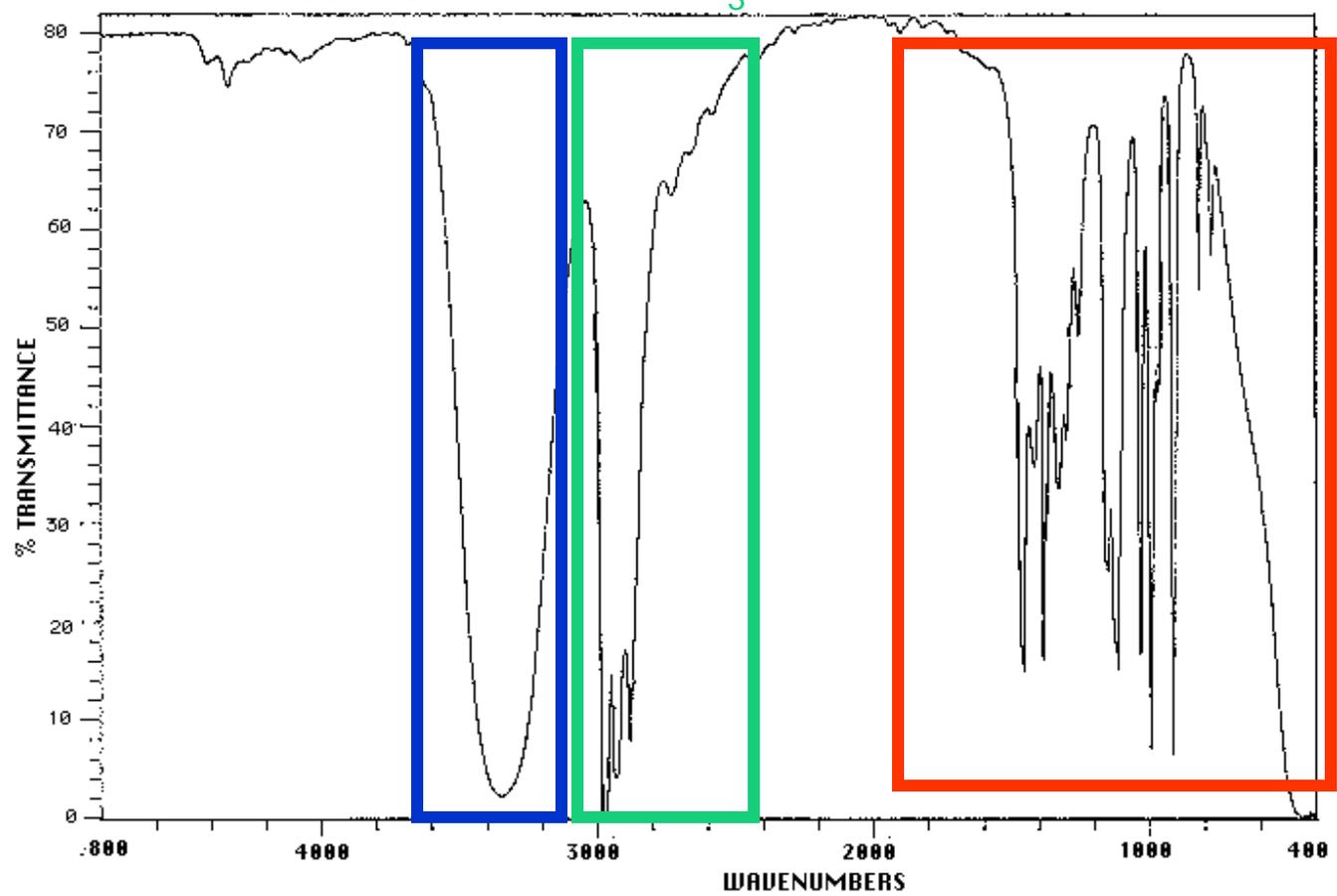
Le zone dell'impronta digitale dipendono dallo scheletro di tutta la molecola.



Stiramento
dell' O-H

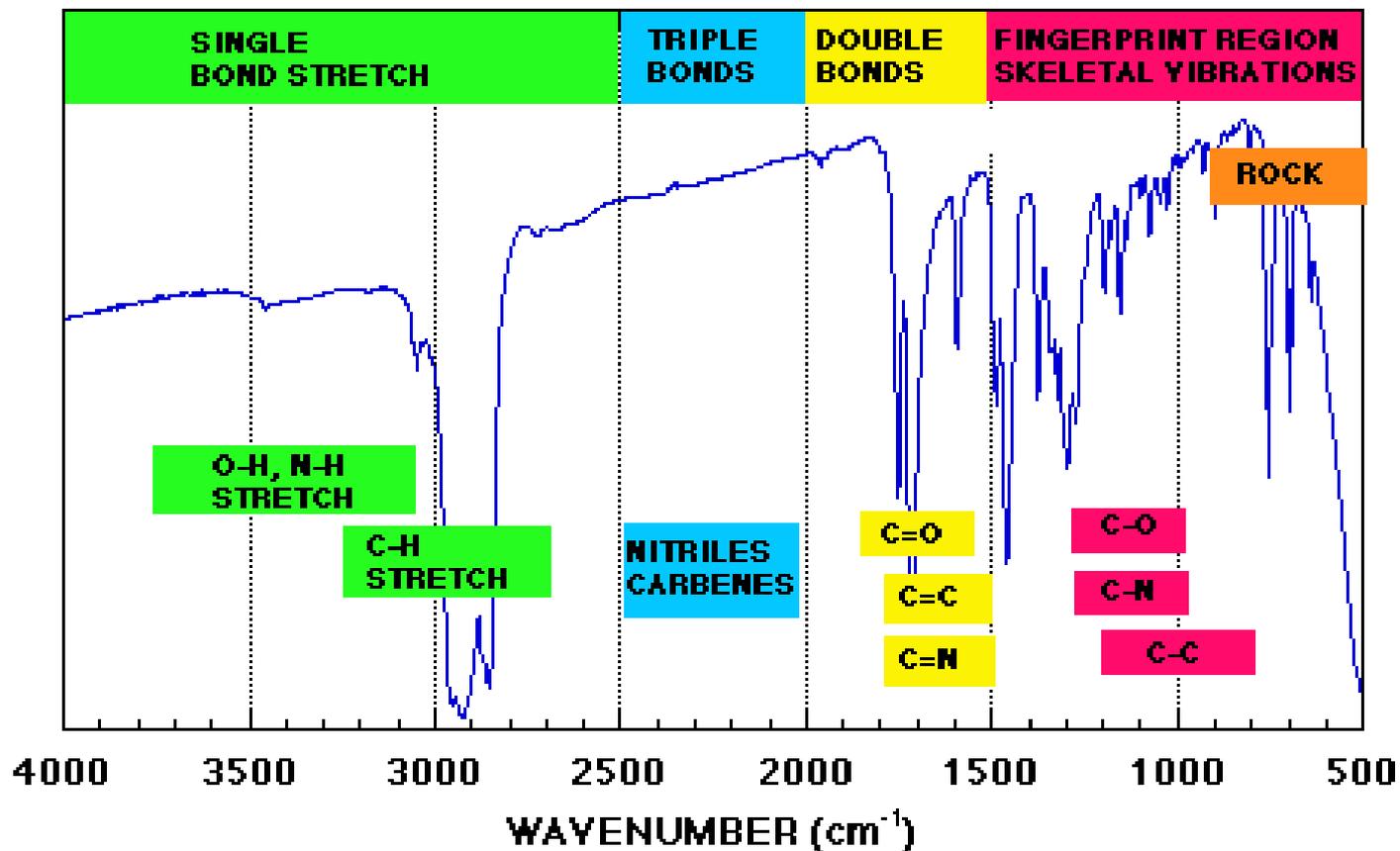
Stiramento
del CH₃

Zona dell'impronta
digitale



2-BUTANOL (sec butanol)

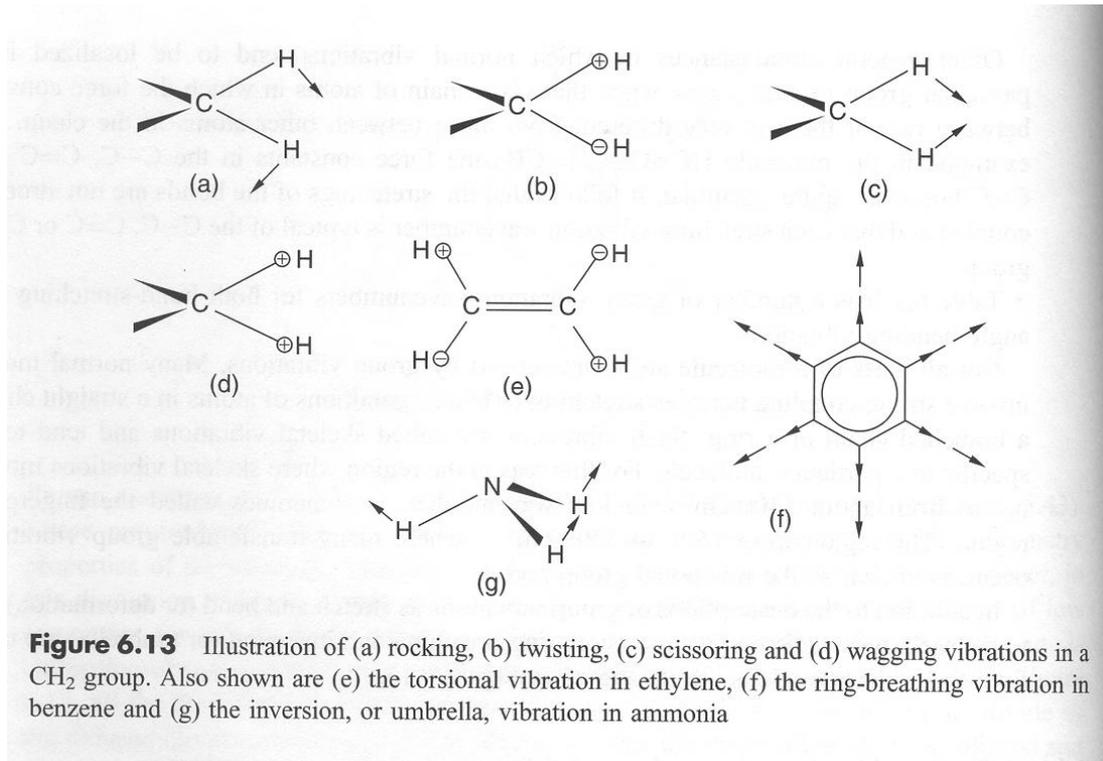
Vibrazioni caratteristiche di gruppi funzionali (1500 – 3700 cm^{-1})



In genere le vibrazioni caratteristiche di gruppo sono riconducibili a due effetti principali che influenzano i modi normali:

- la presenza di atomi con massa piccola
- la presenza di legami con costanti di forza relativamente grandi

Nella descrizione delle *vibrazioni di gruppo* oltre a stretching e bending sono utilizzati anche altri termini i cui corrispondenti moti sono illustrati in tabella



L'uso delle vibrazioni di gruppo è uno strumento importante nelle analisi di tipo qualitativo (riconoscimento)