

Vibrazioni Molecolari

Outline

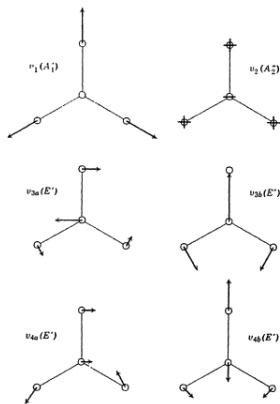
- 1 Modi normali di vibrazione
- 2 Modi normali e coordinate normali
- 3 Regole di selezione in IR e Raman

- 1 Modi normali di vibrazione
- 2 Modi normali e coordinate normali
- 3 Regole di selezione in IR e Raman

Vibrazioni molecolari

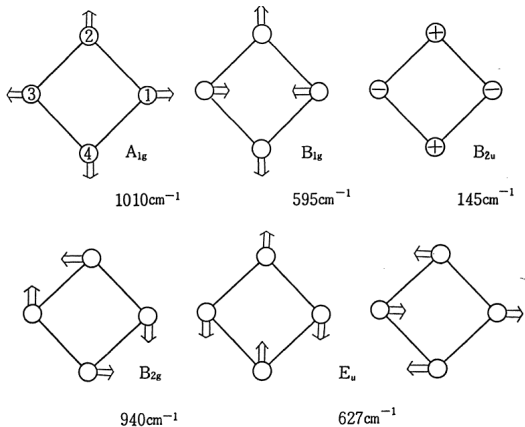
Modi normali di vibrazione

Ione carbonato, CO_3^{2-}



Vibrazioni molecolari

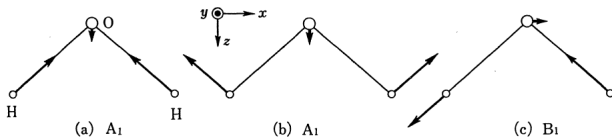
Modi normali di vibrazione

 X_4


Vibrazioni molecolari

Modi normali di vibrazione

H₂O

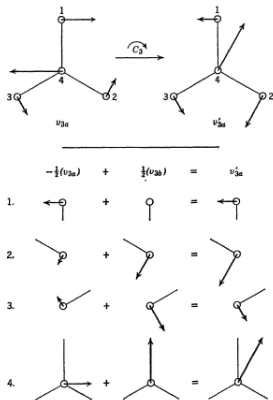


- 1 Modi normali di vibrazione
- 2 Modi normali e coordinate normali**
- 3 Regole di selezione in IR e Raman

Proprieta' di trasformazione sotto le operazioni di simmetria

ione carbonato, CO_3^{2-} , Modo ν_{3a}

$$C_3(\nu_{3a}) = -\frac{1}{2}\nu_{3a} + \frac{1}{2}\nu_{3b}$$



Proprietà' di trasformazione sotto le operazioni di simmetria

Modi normali

- Base per una rappresentazione **irriducibile** del gruppo di simmetria.
- Dati d_α modi normali degeneri:

$$R\mathbf{v}_i = \sum_{j=1}^{d_\alpha} \mathbf{v}_j D_{ji}^{(\alpha)}(R)$$

Proprietà' di trasformazione sotto le operazioni di simmetria

Coordinate normali

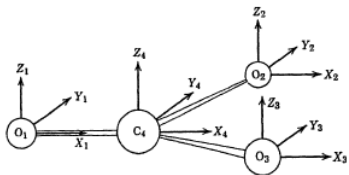
Base per la stessa rappresentazione irriducibile

$$Q_i = [\cdots \sqrt{m_k} u_{k\alpha} \cdots] \begin{bmatrix} \vdots \\ e_{k\alpha}^{(i)} \\ \vdots \end{bmatrix} = \mathbf{q}^t \mathbf{v}_i$$

$$RQ_i = \mathbf{q}^t R \mathbf{v}_i = \sum_{j=1}^{d_\alpha} Q_j D_{ji}^{(\alpha)}(R)$$

Rappresentazione Γ^{3N} Ione carbonato, CO_3^{2-}

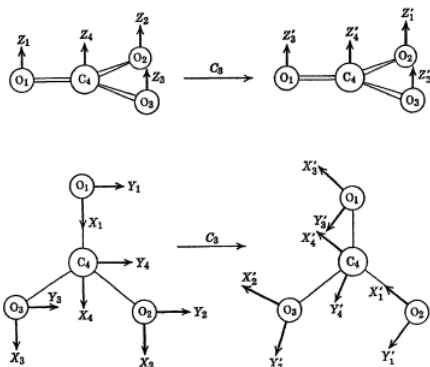
Set di vettori cartesiani di spostamento



Rappresentazione Γ^{3N}

ione carbonato, CO_3^{2-}

Effetto degli operatori di simmetria



Riduzione di Γ^{3N}

Determinazione del carattere di Γ^{3N}

Relazioni generali

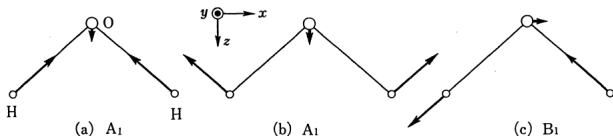
$$\chi(R) = N_R \chi^{(1)}(R)$$

- N_R : Nr. di centri non spostati
- $\chi^{(1)}(R)$ traccia del singolo blocco 3×3
 - **Vettori**: $\pm 1 + 2 \cos \theta$.
 - **Vettori assiali (rotazioni)**: $1 \pm 2 \cos \theta$.
 - θ : angolo di rotazione.
 - $+1$ (rotazioni proprie) -1 (rotazioni improprie).

Riduzione di Γ^{3N} Sistema X_4

$$\Gamma^{3N} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + E_u + \text{traslazioni}(A_{2u} + E_u) + \text{rotazioni}(A_{2g} + E_g)$$

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|-----------------------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|
| N_R | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| $\chi^{(1)}(R)$ | 3 | | | -1 | | | | 1 | 1 | |
| χ_R | 12 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| χ_{trans} | 3 | 1 | -1 | -1 | -1 | -3 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| χ_{rot} | 3 | 1 | -1 | -1 | -1 | 3 | 1 | -1 | -1 | -1 |

Riduzione di Γ^{3N} H₂O

$$\Gamma^{3N} = 2A_1 + B_1 + \text{traslazioni} + \text{rotazioni}$$

| C_{2v} | E | C_2 | σ_y | σ_x |
|-----------------------|-----|-------|------------|------------|
| N_R | 3 | 1 | 3 | 1 |
| $\chi^{(1)}(R)$ | 3 | -1 | 1 | 1 |
| χ_R | 9 | -1 | 3 | 1 |
| χ_{trans} | 3 | -1 | 1 | 1 |
| χ_{rot} | 3 | -1 | -1 | -1 |

Riduzione di Γ^{3N} Sistema X_4

Costruzione delle coordinate normali

$$\begin{aligned}
 P^{(A_{1g})} u_{1x} &= \frac{1}{16} [u_{1x} + u_{2y} - u_{4y} - u_{3x} + u_{1x} - u_{3x} + u_{2y} - u_{4y} - u_{3x} \\
 &+ u_{2y} - u_{4y} + u_{1x} + u_{1x} - u_{3x} + u_{2y} - u_{4y}] \\
 &= \frac{1}{16} [4u_{1x} + 4u_{2y} - 4u_{3x} - 4u_{4y}] \\
 &= \frac{1}{4} [u_{1x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{4y}].
 \end{aligned}$$

- 1 Modi normali di vibrazione
- 2 Modi normali e coordinate normali
- 3 Regole di selezione in IR e Raman**

Vibrazioni molecolari

Descrizione quantistica

Approssimazione armonica

- $H = T + V = \sum_{k=1}^{3N-6(5)} H_k$
- $H_k = \frac{1}{2}(P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2)$
- $E_v = \sum_k \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2})$
- $\Psi = \prod_{k=1}^{3N-6(5)} N_{v_k} H_{v_k} e^{-\frac{\alpha_k^2 Q_k^2}{2}} \equiv |v_1, v_2, \dots, v_{3n-6(5)}\rangle$
 - H_{v_k} : Polinomio di Hermite ($H_0(x) = 1$, $H_1(x) = x$)
 - N_{v_k} : Costante di norm.
 - $\alpha_k = \frac{\omega_k}{\hbar}$

Vibrazioni molecolari

Descrizione quantistica

Ground state e stati eccitati

- **Ground-state:** $v_1 = v_2 = \dots = v_{3N-6(5)} = 0$
 - $E_{gs} = \sum_k \hbar \frac{\omega_k}{2}$
 - **energia di punto zero.**
 - **Totalsimmetrico.**
 - Di gran lunga lo stato popolato a T amb.
- **Stati fondamentali:** $v_i = 1, v_{j \neq i} = 0$
 - $\Delta E = \hbar \omega_k$ (transizioni fondamentali).
 - **Simmetria:** $\Gamma(Q_i)$

Vibrazioni molecolari

Descrizione quantistica

Regole di selezione IR e Raman

- **Modi IR-attivi:** Appartengono alla rappresentazione $\Gamma(\mathbf{r})$
 - D_{4h} : $\Gamma(\mathbf{r}) = A_{2u} + E_u$ (E_u e' IR-attivo in X_4).
 - C_{2v} : $\Gamma(\mathbf{r}) = A_1 + B_1 + B_2$ (tutti IR-attivi in H_2O).
- **Modi Raman-attivi:** Modi normali che appartengono alla rappresentazione generata da $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$

- D_{4h} :

$$\left\{ \begin{array}{ll} A_{1g} & z^2, x^2 + y^2 \\ B_{1g} & x^2 - y^2 \\ B_{2g} & xy \\ E_g & \{zx, zy\} \end{array} \right.$$

- **Regola di esclusione.**
- H_2O : Tutti i modi sono Raman-attivi.