

Note sulle vibrazioni molecolari

Daniele Toffoli

May 25, 2016

La teoria dei gruppi trova una importante applicazione nella classificazione della simmetria dei modi normali di vibrazione in accordo alle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria puntuale, senza la necessità della conoscenza esplicita delle costanti di forza. Iniziamo con un riepilogo della teoria dei modi normali di vibrazione, continuando poi con l'applicazione della teoria delle rappresentazioni ai modi normali. Infine considereremo le regole di selezione associate con le spettroscopie IR e Raman.

1 Modi normali e coordinate normali

Consideriamo una molecola costituita da N atomi, di massa m_k con $k = 1, 2, \dots, N$. Assumiamo piccoli spostamenti degli atomi dalle loro posizioni di equilibrio. L'energia del sistema è data dalla somma dell'energia cinetica e potenziale. L'energia potenziale del sistema (che dipende dalle posizioni relative dei nuclei), può essere sviluppata in serie di Taylor dei $3N$ spostamenti cartesiani $u_{k\alpha}$ dalla posizione di equilibrio (l'indice k identifica il k -esimo nucleo e $\alpha = x, y$ o z)

$$V = V(0) + \sum_{k\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{k\alpha}} \right) \Big|_0 u_{k\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{k\alpha} \sum_{l\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{k\alpha} \partial u_{l\beta}} \right) \Big|_0 u_{k\alpha} u_{l\beta} + \dots$$

Dal momento che le derivate parziali sono valutate nel minimo di energia potenziale, $(\frac{\partial V}{\partial u_{k\alpha}}) \Big|_0 = 0$. Inoltre, se prendiamo come zero della scala energetica il valore assunto dall'energia potenziale nella geometria di equilibrio, $V(0) = 0$. Infine, per piccoli spostamenti degli atomi dalla posizione di equilibrio, la serie di Taylor può essere troncata al termine quadratico (*approssimazione armonica*). Usando la seguente notazione per le derivate seconde:

$$\hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{k\alpha} \partial u_{l\beta}} \right) \Big|_0 \quad (1)$$

possiamo scrivere l'energia totale del sistema di N nuclei come:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} m_k \dot{u}_{k\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} u_{k\alpha} u_{l\beta} \quad (2)$$

La matrice delle costanti di forza, $\hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)}$, è simmetrica rispetto allo scambio degli indici $(k\alpha) \leftrightarrow (l\beta)$. Dal momento che per definizione la componente α -esima della forza che agisce sul k -esimo nucleo è data da

$$\begin{aligned} F_{k\alpha} &= -\frac{\partial V}{\partial u_{k\alpha}} = -\frac{\partial[\frac{1}{2}\hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)}u_{k\alpha}u_{l\beta}]}{\partial u_{k\alpha}} \\ &= -\sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\beta\alpha)}^{(lk)}u_{l\beta} \end{aligned}$$

i $3N$ spostamenti cartesiani obbediscono alla equazione del moto:

$$m_k \ddot{u}_{k\alpha} = -\sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)}u_{l\beta}. \quad (3)$$

Per trovare i modi normali di vibrazione, assumiamo che tutti gli atomi si muovano in fase e di moto armonico:

$$u_{k\alpha}(t) = U_{k\alpha} \cos(\omega t + \phi) \quad (4)$$

dove ω è la frequenza angolare, ϕ è la fase iniziale e $U_{k\alpha}$ rappresenta l'ampiezza del moto. Tutti gli atomi si muovono con la stessa frequenza, ed hanno la stessa fase $(\omega t + \phi)$. Derivando due volte rispetto al tempo:

$$\ddot{u}_{k\alpha} = -\omega^2 U_{k\alpha} \cos(\omega t + \phi)$$

e sostituendo nell'equazione (3) otteniamo:

$$m_k \omega^2 U_{k\alpha} \cos(\omega t + \phi) = \sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} U_{l\beta} \cos(\omega t + \phi)$$

ovvero:

$$[m_k \omega^2 U_{k\alpha} - \sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} U_{l\beta}] \cos(\omega t + \phi) = 0$$

che deve essere valida $\forall t$. Possiamo quindi scrivere:

$$\sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} U_{l\beta} = m_k \omega^2 U_{k\alpha},$$

ovvero in maniera più simmetrica:

$$\sum_{l\beta} \hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} \sqrt{m_l} U_{l\beta} = \sqrt{m_k} \omega^2 U_{k\alpha}. \quad (5)$$

dove abbiamo definito la *matrice dinamica* \hat{D} , di dimensione $3N$, nel seguente modo:

$$\hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} = \frac{\hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)}}{\sqrt{m_k m_l}}. \quad (6)$$

La matrice dinamica è una matrice reale e simmetrica e l'equazione (5) è un problema ad autovalori per la matrice \hat{D} , con autovalore ω^2 e autovettore $\{\sqrt{m_k}U_{k\alpha}\}$. Denotando i $3N$ autovalori con ω_s , $s = 1, 2, \dots, 3N$, e i $3N$ autovettori con $\{e_{k\alpha}^{(s)}\}$ possiamo scrivere:

$$\sum_{l\beta} \hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} e_{l\beta}^{(s)} = \omega_s^2 e_{k\alpha}^{(s)}. \quad (7)$$

Dal momento che la matrice \hat{D} è reale, gli autovettori possono essere scelti reali. I modi vibrazionali ottenuti in questa via sono chiamati *modi normali* o semplicemente *modi*. ω_s è la frequenza dell' s -esimo modo e chiaramente $\sqrt{m_k}U_{k\alpha} \sim e_{k\alpha}^{(s)} \implies U_{k\alpha} \sim \frac{e_{k\alpha}^{(s)}}{\sqrt{m_k}}$. Gli elementi $e_{k\alpha}^{(s)}$ determinano le ampiezze del moto armonico degli atomi nell' s -esimo modo. Dal momento che $\hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)}$ è una matrice reale e simmetrica, la matrice degli autovettori può essere scelta ortogonale. Ne segue che sono valide le seguenti relazioni:

$$\sum_{k\alpha} e_{k\alpha}^{(s)} e_{k\alpha}^{(s')} = \delta_{ss'} \quad (8)$$

e

$$\sum_s e_{k\alpha}^{(s)} e_{l\beta}^{(s)} = \delta_{kl} \delta_{\alpha\beta} \quad (9)$$

che rappresentano l'ortogonalità delle colonne e delle righe rispettivamente. L'Eq. (9) esprime la relazione di completezza e fisicamente ogni vibrazione molecolare può essere espressa come combinazione lineare di modi normali. Infatti, consideriamo una deformazione della molecola specificata da un set di $3N$ spostamenti $\{u_{k\alpha}\}$. Usando l'Eq. (9) abbiamo:

$$\begin{aligned} \sqrt{m_k}u_{k\alpha} &= \sum_{l\beta} \sqrt{m_l}u_{l\beta} \delta_{lk} \delta_{\alpha\beta} \\ &= \sum_{l\beta} \sqrt{m_l}u_{l\beta} \left(\sum_s e_{k\alpha}^{(s)} e_{l\beta}^{(s)} \right) \\ &= \sum_s \left(\sum_{l\beta} \sqrt{m_l}u_{l\beta} e_{l\beta}^{(s)} \right) e_{k\alpha}^{(s)} \end{aligned} \quad (10)$$

ovvero:

$$u_{k\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_s Q_s e_{k\alpha}^{(s)} \quad (11)$$

con $k = 1, 2, \dots, N$ e $\alpha = x, y, z$, in termini degli autovettori $\{e_{k\alpha}^{(s)}\}$. Il coefficiente Q_s nell'Eq. (11) è chiamato *coordinata normale* ed è dato da:

$$Q_s(t) = \sum_{k\alpha} \sqrt{m_k} u_{k\alpha}(t) e_{k\alpha}^{(s)} \quad (12)$$

da cui deduciamo che la coordinata normale Q_s è una combinazione lineare dei $3N$ spostamenti cartesiani $u_{k\alpha}(t)$. Sia $u_{k\alpha}$ che Q_s sono variabili dinamiche, ovvero dipendono dal tempo, $u_{k\alpha} \equiv u_{k\alpha}(t)$ e $Q_s \equiv Q_s(t)$.

Troviamo adesso le equazioni del moto per Q_s . Derivando due volte rispetto al tempo l'Eq. (11):

$$\ddot{u}_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_s \ddot{Q}_s e_{k\alpha}^{(s)}$$

e sostituendo l'espressione nell'equazione del moto per $u_{k\alpha}$ otteniamo:

$$\begin{aligned} \sum_s \ddot{Q}_s e_{k\alpha}^{(s)} &= - \sum_s \sum_{l\beta} \hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} Q_s e_{l\beta}^{(s)} \\ &= - \sum_s Q_s \omega_s^2 e_{k\alpha}^{(s)} \end{aligned} \quad (13)$$

ovvero

$$\sum_s (\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s) e_{k\alpha}^{(s)} = 0.$$

Moltiplichiamo a destra per $e_{k\alpha}^{(s')}$ e sommiamo su $k\alpha$:

$$\sum_s (\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s) \sum_{k\alpha} e_{k\alpha}^{(s)} e_{k\alpha}^{(s')} = 0$$

da cui:

$$\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s = 0. \quad (14)$$

In accordo all' Eq. (14) le $3N$ coordinate normali oscillano indipendentemente. In termini di coordinate normali, l'energia cinetica del sistema di N atomi può essere scritta come:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} m_k \dot{u}_{k\alpha}^2 &= \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} m_k \left(\frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_s \dot{Q}_s e_{k\alpha}^{(s)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{s'} \dot{Q}_{s'} e_{k\alpha}^{(s')} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \left(\sum_{k\alpha} e_{k\alpha}^{(s')} e_{k\alpha}^{(s)} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \delta_{ss'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \dot{Q}_s^2 \end{aligned}$$

Per l'energia potenziale abbiamo:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} u_{k\alpha} u_{l\beta} &= \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \sum_{l\beta} \hat{\Phi}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} \left(\frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_s Q_s e_{k\alpha}^{(s)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{m_l}} \sum_{s'} Q_{s'} e_{l\beta}^{(s')} \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} \sum_{k\alpha} Q_s Q_{s'} \left[\sum_{l\beta} \hat{D}_{(\alpha\beta)}^{(kl)} e_{l\beta}^{(s')} \right] e_{k\alpha}^{(s)} \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} Q_s Q_{s'} \omega_{s'}^2 \sum_{k\alpha} e_{k\alpha}^{(s)} e_{k\alpha}^{(s')} \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 Q_s^2
\end{aligned}$$

e l'energia totale diventa:

$$E = \frac{1}{2} \sum_s (\dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 Q_s^2). \quad (15)$$

Delle $3N$ coordinate normali ($s = 1, 2, \dots, 3N$), 3 corrispondono ai moti traslazionali, mentre 3 ai moti rotazionali della molecola vista come un corpo rigido. Per questi 6 (o 5 se la molecola è lineare) modi normali la corrispondente frequenza ω_s è nulla, e gli unici contributi all'energia totale del sistema sono di energia cinetica.

2 Modi normali e teoria dei gruppi

Quando una molecola possiede una determinata simmetria, i suoi modi normali possiedono ben determinate proprietà di trasformazione sotto le operazioni di simmetria del gruppo puntuale della molecola. Consideriamo, a titolo di esempio, i modi normali di vibrazione di una molecola planare quadrata, X_4 riportata in Figura 1. Il sistema potrebbe rappresentare lo scheletro del ciclobutano (C_4H_8). Il gruppo di simmetria della molecola è D_{4h} . Le coordinate di spostamento cartesiane sono $4 \times 3 = 12$ e quindi la molecola possiede 12 modi normali. Di questi, 3 descrivono il moto traslazionale della molecola considerata come un punto di massa $M = \sum_{k=1}^N m_k$ concentrata sul centro di massa del sistema, e 3 modi determinano la rotazione della molecola assunta come un corpo rigido. Ci sono quindi $12 - 6 = 6$ gradi di libertà intramolecolari e 6 modi normali vibrazionali, riportati in Figura. Le frequenze riportate sono quelle proprie del ciclobutano.

I modi normali sono etichettati con le rappresentazioni irriducibili del gruppo D_{4h} . Il modo di vibrazione A_{1g} mantiene la simmetria D_{4h} della molecola ed è chiamato modo totalsimmetrico o *modo di breathing*. Per piccoli spostamenti degli atomi dalla posizione di equilibrio, i modi B_{1g} e B_{2u} mantengono le lunghezze di legame inalterate, cambiando solo gli angoli di legame. Questi modi di bending sono caratterizzati da basse frequenze a causa della debole forza di richiamo. Il modo E_u è doppiamente degenere.

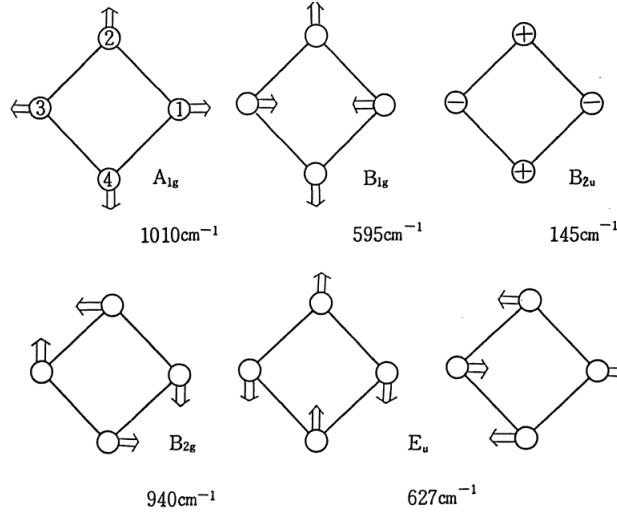


Figure 1: Modi normali di vibrazione della molecola X_4 . Le frecce indicano gli spostamenti dei nuclei. Nel caso del modo B_{2u} gli spostamenti sono \perp al piano.

I modi normali di vibrazione generano rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria puntuale. Dalla definizione di coordinata normale in termini di spostamenti cartesiani, Eq. (12) e dalle equazioni del moto, Eq. (14), osserviamo che ogni coordinata normale è disaccoppiata dalle altre. Se applichiamo un operatore di simmetria R a Q_s , R permuterà gli spostamenti cartesiani tra atomi equivalenti, e il modo vibrazionale descritto da RQ_s è geometricamente equivalente a quello originale descritto da Q_s , ovvero oscillerà con la stessa frequenza. Se Q_s non è degenere, RQ_s sarà, a meno di un fattore di fase, uguale a Q_s . Quindi Q_s è base per una rappresentazione monodimensionale del gruppo di simmetria. Se ω_s è degenere, RQ_s sarà una combinazione lineare delle coordinate normali della stessa frequenza:

$$RQ_s = \sum_{s'} Q_{s'} D_{s's}(R) \quad (16)$$

e le matrici dei coefficienti $D_{s's}(R)$ formano una rappresentazione del gruppo mentre le coordinate normali degeneri sono base della rappresentazione, che sarà in generale irriducibile. Due modi che appartengono a differenti rappresentazioni irriducibili saranno caratterizzati, in generale, da frequenze diverse a meno di degenerazioni accidentali dovute alla fortuita coincidenza delle costanti di forza.

Un' importante eccezione a questa regola generale sono le rappresentazioni complesse coniugate. Alcune delle rappresentazioni monodimensionali dei gruppi puntuali appaiono come coppie di rappresentazioni complesse coniugate (come nei gruppi ciclici). Dal momento che le coordinate normali Q_s sono quantità reali, queste non possono essere base per una tale rappresentazione monodi-

mentale. In questo caso, la rappresentazione bidimensionale composta da tale coppia corrisponde a un modo normale.

Vogliamo adesso conoscere la simmetria (le rappresentazioni irriducibili) dei modi normali per una data molecola. Dobbiamo quindi definire l'effetto delle operazioni di simmetria sugli spostamenti atomici. Fissiamo l'origine del sistema di riferimento sul centro di massa della molecola, e denotiamo con \mathbf{r}_k la posizione dell'atomo k -esimo relativamente a questa origine (vedi Figura 2). L'effetto di una rotazione R può essere rappresentato da una matrice ortogonale 3×3 , \hat{R} . Se la rotazione porta l'atomo k nella posizione di un atomo equivalente l , descritto dal vettore \mathbf{r}_l , $\hat{R}\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_l$. Scriviamo $l = R(k)$ e $\hat{R}\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{R(k)}$, Quando la stessa rotazione R opera su una molecola deformata, lo spostamento del k -esimo atomo nella configurazione ruotata, e che sarà designato come $R\mathbf{u}_k$, è dato da:

$$R\mathbf{u}_k = \hat{R}\mathbf{u}_{R^{-1}(k)}. \quad (17)$$

Se denotiamo con $f(\mathbf{u}_k)$ una qualsiasi funzione degli spostamenti atomici, abbiamo, per definizione di operatore di simmetria:

$$Rf(\mathbf{u}_k) = f(R^{-1}\mathbf{u}_k) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{u}_{R(k)}) = f(\mathbf{u}_{R(k)}\hat{R}) \quad (18)$$

dove nell'ultima uguaglianza, $\mathbf{u}_{R(k)}$ è riguardato come vettore riga ed è post-moltiplicato dalla matrice ortogonale \hat{R} .

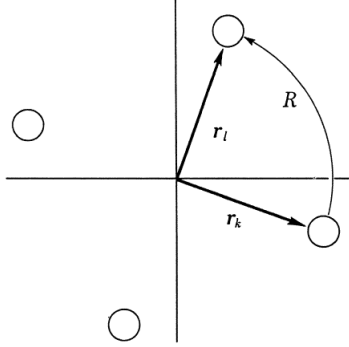


Figure 2: La rotazione R porta l'atomo k in un atomo equivalente l .

Dal momento che la coordinata normale Q_s è espressa come combinazione lineare dei $3N$ spostamenti cartesiani $u_{k\alpha}$, la decomposizione irriducibile della rappresentazione $3N$ dimensionale del gruppo di operatori di simmetria basata sulle coordinate di spostamento cartesiane ci permette di trovare le rappresentazioni irriducibili dei modi normali. Per fare la decomposizione irriducibile abbiamo bisogno solo del carattere della rappresentazione $3N$ dimensionale. Il carattere $\chi(R)$ della rappresentazione può essere ottenuto nella seguente via. Dal momento che i contributi non nulli al carattere $\chi(R)$ sono dovuti agli elementi di matrice diagonali non nulli, dobbiamo solo considerare gli atomi che

non sono spostati dall'operazione R , ovvero i centri k tali che $R(k) = k$. Consideriamo adesso come gli spostamenti u_x , u_y , e u_z sono trasformati dalla generica operazione R . Quando R è una rotazione propria attorno all'asse z di un angolo θ , gli spostamenti cartesiani si trasformano in accordo all'equazione:

$$\begin{aligned} u_x &\longrightarrow u_x \cos \theta + u_y \sin \theta \\ u_y &\longrightarrow -u_x \sin \theta + u_y \cos \theta \\ u_z &\longrightarrow u_z \end{aligned} \quad (19)$$

e la traccia della matrice di trasformazione è data da:

$$\chi^{(1)}(R) = 1 + 2 \cos \theta \quad (20)$$

Per rotazioni attorno a direzioni diverse da \hat{z} , la traccia è ancora data dall'Eq. (20). Il valore di $\chi^{(1)}(R)$ è comune a tutti i centri che non sono mossi dalla rotazione R . Il carattere della rappresentazione $3N$ dimensionale generata dalle $3N$ coordinate di spostamento cartesiane sarà quindi dato da:

$$\chi(R) = N_R \chi^{(1)}(R) \quad (21)$$

dove N_R è il numero di centri che non sono mossi dalla rotazione R . Per una rotazione impropria abbiamo:

$$\begin{aligned} u_x &\longrightarrow u_x \cos \theta + u_y \sin \theta \\ u_y &\longrightarrow -u_x \sin \theta + u_y \cos \theta \\ u_z &\longrightarrow -u_z \end{aligned} \quad (22)$$

da cui

$$\chi^{(1)}(R) = 1 + 2 \cos \theta. \quad (23)$$

Il carattere $\chi(R)$ così ottenuto conterrà 3 traslazioni e 3 modi rotazionali. Dal momento che siamo interessati solo ai modi vibrazionali, dobbiamo scartare le traslazioni e le rotazioni. Il moto traslazionale di una molecola è descritto dalle coordinate del centro di massa, che formano una base per una rappresentazione con carattere $\chi^{(1)}(R)$. La rotazione è descritta da un vettore *assiale* ($\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$) e il corrispondente carattere sotto rotazioni proprie è ancora dato dall'Eq. (20). Il comportamento dei vettori assiali sotto l'inversione e le riflessioni è diverso rispetto ai vettori ordinari (vettori polari). Sotto l'operazione di inversione, un vettore assiale rimane inalterato, dal momento che $\mathbf{v} = \mathbf{a} \times \mathbf{b} = (-\mathbf{a}) \times (-\mathbf{b})$. Sotto l'operazione di riflessione nel piano xy , le componenti del vettore $\mathbf{v} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ sono date da:

$$\begin{aligned} v'_x &= -v_x \\ v'_y &= -v_y \\ v'_z &= v_z \end{aligned}$$

e quindi il carattere $\chi^{(1)}(R)$ sotto rotazioni improprie non è più dato dalla Eq. (23) bensì dalla relazione:

$$\chi^{(1)}(R) = 1 - 2 \cos \theta$$

Vediamo ora la procedura di riduzione della rappresentazione data dagli spostamenti cartesiani nel caso delle molecole di X_4 e H_2O . Per X_4 possiamo costruire la Tabella 1.

Table 1: Carattere della rappresentazione basata sui vettori di spostamento cartesiani per la molecola X_4 .

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

La rappresentazione data dalle $3N$ coordinate di spostamento cartesiane può essere decomposta come segue:

$$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + E_u + \text{traslazioni}(A_{2u} + E_u) + \text{rotazioni}(A_{2g} + E_g)$$

Combinazioni lineari delle coordinate di spostamento cartesiane, $u_{k\alpha}$ daranno coordinate normali, che formano basi per queste rappresentazioni irriducibili. In casi semplici, espressioni esplicite per le combinazioni lineari possono essere ottenute riferendosi alla tabella dei caratteri. Per il modo totalsimmetrico A_{1g} , la coordinata normale è data da:

$$Q(A_{1g}) = u_{1x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{4y}$$

che si accorda con gli spostamenti cartesiani caratteristici del modo normale riportato in Figura 1. Il metodo generale per determinare le coordinate normali fa uso degli operatori di proiezione, come esemplificato nel seguente esercizio.

Esercizio: Usa gli operatori di proiezione per trovare i modi normali di simmetria A_{1g} e B_{1g} .

Applichiamo gli operatori di proiezione $P^{(A_{1g})}$ e $P^{(B_{1g})}$ alla coordinata u_{1x} :

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

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

Consideriamo adesso H_2O . L'asse C_2 definisce la direzione z mentre la molecola giace nel piano $\sigma_y = \sigma(xz)$. Il carattere della rappresentazione generata dai $3N$ spostamenti cartesiani è riportato nella Tabella 2.

Table 2: Carattere della rappresentazione basata sui vettori di spostamento cartesiani per H_2O .

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

La decomposizione irriducibile dà $2A_1 + B_1 + \text{traslazioni} + \text{rotazioni}$. Avremo due modi A_1 e 1 modo B_1 , entrambi monodimensionali, che sono mostrati in Figura 3. La frequenza vibrazionale di bending è, come al solito, più bassa rispetto alle frequenze di stretching simmetrico e antisimmetrico.

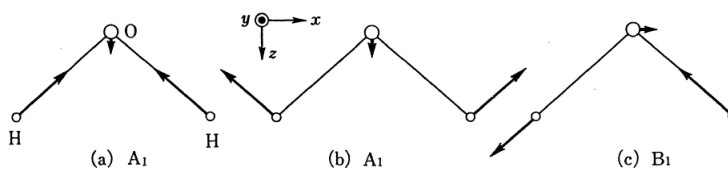


Figure 3: Modi normali di vibrazione dell' H_2O .

3 Regole di selezione per le spettroscopie IR e Raman

Esperimenti di light scattering (spettroscopia Raman) e di assorbimento (spettroscopia IR) possono essere usati per determinare le frequenze vibrazionali delle

molecole. È importante notare che i modi vibrazionali che sono attivi nell'IR determinano una variazione del momento di dipolo della molecola. Questi modi sono detti IR-attivi, mentre gli altri sono inattivi. Il momento di dipolo $\boldsymbol{\mu}$ si trasforma come un vettore (polare) sotto le operazioni di simmetria e appartiene alla rappresentazione $\Gamma(\mathbf{r})$ di un vettore basata sulle tre componenti x , y e z di \mathbf{r} . Modi normali che appartengono alla rappresentazione $\Gamma(\mathbf{r})$ sono IR-attivi, mentre gli altri modi normali sono IR-inattivi. A titolo di esempio, nel gruppo D_{4h} , $\Gamma(\mathbf{r}) = A_{2u} + E_u$. La molecola X_4 non ha modi di tipo A_{2u} . Solo il modo E_u , che genera un dipolo nel piano xy è attivo nell'IR. Nel caso dell' H_2O , $\Gamma(\mathbf{r}) = A_1 + B_1 + B_2$, e tutti e tre i modi vibrazionali sono attivi nell'IR. Il modo A_1 ha un momento di dipolo nella direzione z , il modo B_1 nella direzione x .

Lo scattering Raman è un processo non lineare. Data una sorgente con frequenza ω_0 , si ottiene luce scatterata con frequenza $\omega_0 \pm \omega_s$, dove ω_s è una frequenza vibrazionale. Il meccanismo dello shift di frequenza può essere capito come segue: l'interazione della molecola con il vettore campo elettrico della radiazione incidente, $\mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, genera un momento di dipolo indotto, dato da $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, dove α è il tensore di polarizzabilità. Il momento di dipolo oscillante emette radiazione elettromagnetica. La polarizzabilità molecolare oscilla con frequenza ω_s . Il momento di dipolo modulato avrà frequenza $\omega_0 \pm \omega_s$, e la radiazione emessa avrà questa frequenza shiftata. Questo processo non è permesso per tutti i modi vibrazionali. Solo quei modi che possono generare componenti del tensore della polarizzabilità per deformazione molecolare possono essere attivi in Raman. La polarizzabilità è un tensore simmetrico di rango 2 e forma una base per una rappresentazione generata dalle seguenti sei funzioni

$$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$$

Modi normali che appartengono a queste rappresentazioni sono attivi in spettroscopia Raman. Gli altri modi normali sono inattivi in Raman. Per esempio, nel gruppo D_{4h} la rappresentazione data dalle sei funzioni sopra è ridotta come segue:

$$\begin{cases} A_{1g} : z^2, x^2 + y^2 \\ B_{1g} : x^2 - y^2 \\ B_{2g} : xy \\ E_g : \{zx, zy\} \end{cases}$$

quindi la molecola X_4 ha modi Raman-attivi A_{1g} , B_{1g} , e B_{2g} . Per l' H_2O tutti i modi vibrazionali sono attivi in Raman, come si evince dalla tabella dei caratteri.