

CAPITOLO IV

APPLICAZIONE DELLA TEORIA DEI GRUPPI

4.1 Simmetria molecolare e tabella dei caratteri

La teoria dei gruppi ci permette non solo di determinare se alcune transizioni sono proibite per simmetria ma ci da anche la possibilità di ridurre l'equazione secolare in forma fattorizzata cioè con blocchi diversi da zero solo lungo la diagonale permettendoci quindi attraverso le proprietà dei determinanti di lavorare su blocchi di dimensioni più piccole.

Il primo passo iniziale consiste nel determinare la simmetria della molecola per stabilire a quale gruppo di simmetria essa appartiene. Noi conosciamo quali sono i gruppi di simmetria puntuale e siamo in grado di riconoscere se nella molecola esistono gli elementi di simmetria che compaiono in un dato gruppo.

Naturalmente per fare questo noi consideriamo la molecola come se fosse statica cioè con gli atomi nella loro posizione di equilibrio ed interpretiamo le operazioni di simmetria come quelle operazioni che spostano gli atomi di una molecola in altri atomi equivalenti , cioè indistinguibili.

Le matrici che esprimono tali operazioni di simmetria costituiscono una rappresentazione del gruppo mentre le $3N$ coordinate cartesiane che corrispondono ai gradi di libertà di una molecola con N atomi costituiscono la base per detta rappresentazione.

Può sorgere a questo punto il dubbio se una molecola che vibra, quindi in movimento , appartenga ancora allo stesso gruppo di simmetria della molecola statica e più in generale sorge il problema di definire il significato di una operazione di simmetria su di una molecola in movimento.

Lo spostamento di un atomo può essere espresso da un vettore che ne indica la direzione il verso e l'entità.

Possiamo quindi ridefinire l'operazione di simmetria come quella operazione che lascia inalterati gli atomi ma che sposta i vettori che definiscono gli spostamenti.

Prendiamo per esempio la molecola di H_2O

Per la prima vibrazione abbiamo che la rotazione attorno all'asse binario non comporta nessuna variazione delle distanze di legame e degli angoli di legame infatti prima della rotazione i legami H_1-O ed H_2-O si allungano, se operiamo l'operazione C_2 sui vettori degli spostamenti andiamo ad una situazione in cui entrambi i legami si allungano ancora. Tale vibrazione si chiama stretching simmetrica.

Per la seconda vibrazione (stretching antisimmetrica) il legame H_1-O si allunga mentre il legame H_2-O si accorcia, e dopo la rotazione abbiamo la situazione contraria in cui il legame H_1-O si accorcia ed il legame H_2-O si allunga.

L'esempio precedente è semplice ed immediato perchè è espresso in coordinate interne per due modi normali di vibrazione, quando invece gli spostamenti vengono espresse in termini di coordinate cartesiane generalizzate la visualizzazione è molto più complicata ma il discorso sostanzialmente non varia.

Sotto questo punto di vista allora gli spostamenti cartesiani possono essere assunti come base per una rappresentazione del gruppo .

Poichè i gruppi puntuali sono costituiti da trasformazioni unitarie allora secondo la teoria dei gruppi noi possiamo attraverso una trasformazione di

similarità operare un cambiamento di base in modo tale che la matrice $3N \times 3N$ sia costituita solo da blocchi lungo la diagonale, da cui poi poterne ricavare gli autovalori e le autofunzioni.

Il nuovo set di coordinate sono come sappiamo le coordinate normali le quali descrivono i modi normali di vibrazione. Esse hanno la caratteristica che, come abbiamo visto, sotto le operazioni di simmetria del gruppo non si mescolano ma rimangono sempre in se stesse cioè danno luogo ad una rappresentazione completamente ridotta del gruppo cioè una volta che abbiamo individuato le coordinate normali e le abbiamo scelte come base, qualsiasi matrice R che rappresenti una trasformazione del gruppo sulla nostra molecola e' in forma diagonale cioè con tutti elementi 1×1 lungo la diagonale se tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo sono monodimensionali, oppure con uno o più blocchi 2×2 o 3×3 se nel gruppo ci sono rappresentazioni irriducibili bidimensionali o tridimensionali (cioè con frequenze doppiamente o triplamente degeneri per simmetria).

Ciascuna coordinata normale quindi e' isomorfa con una delle rappresentazioni irriducibili del gruppo che noi abbiamo trovato per altra via e che sono tabulate.

Logicamente ciascuna coordinata normale (cioè l'autofunzione ψ_n dello stato del modo corrispondente) sarà della stessa specie di simmetria della rappresentazione irriducibile con cui e' isomorfa.

Poichè noi sappiamo quanti sono i modi normali di vibrazione noi siamo interessati a sapere quanti sono i modi normali per ciascuna specie di simmetria e quali di essi sono attivi in Raman e quali in infrarosso. Questo vuol dire che dobbiamo sapere quante volte nella rappresentazione riducibile del gruppo molecolare compare ciascuna rappresentazione irriducibile associata a ciascuna specie di simmetria.

Per fare questo utilizziamo la tabella dei caratteri del gruppo, infatti abbiamo visto nella teoria dei gruppi che i caratteri delle matrici delle rappresentazioni

del gruppo ci danno il criterio per capire quante volte una rappresentazione irriducibile e' contenuta nella rappresentazione riducibile.

La formula che utilizziamo e'

$$n_\gamma = (1/g) \sum_r (\chi_r^\gamma)^* \chi_r \quad 4.1$$

in cui g e' l'ordine del gruppo, χ_r^γ e' il carattere della rappresentazione irriducibile dell'operazione r del gruppo della specie di simmetria γ e χ_r e' il carattere della rappresentazione riducibile.

A questo punto per applicare tale formula non ci resta che trovare χ_r cioe' il carattere della rappresentazione fornita dalle coordinate normali Q per tutte le rappresentazioni R del gruppo molecolare perche' il carattere della rappresentazione irriducibile lo conosciamo in quanto tabulato nella tabella dei caratteri del gruppo.

Il problema e' molto semplice perche' noi possiamo trovare il carattere di tali matrici nel sistema di coordinate cartesiane, infatti se abbiamo una rappresentazione del gruppo in coordinate normali $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}$.. noi possiamo attraverso una trasformazione di similarita'

$$(\hat{R}^{-1} = \hat{L}^{-1} \hat{R} \hat{L}) \quad 4.2$$

passare dalla base in coordinate normali ad una base in coordinate cartesiane che sono legate dalla seguente relazione

$$\xi = \hat{L} \hat{Q} \quad 4.3$$

dopo questa trasformazione otteniamo una rappresentazione data dalle matrici $\hat{A}^1, \hat{B}^1, \dots, \hat{R}^1$.. il cui carattere sappiamo che rimane invariato cioe'

$$\chi(A) = \chi(A^1) ; \chi(B) = \chi(B^1) ; \dots \chi(R) = \chi(R^1) \text{ ecc.} \quad 4.4$$

consideriamo ad esempio la molecola di CO_2 e consideriamo come operazione di simmetria l'inversione i , l'effetto dell'operazione e' quello di scambiare tra di loro gli atomi due e tre invertendo tra di loro la direzione degli assi x , y , e z mentre per l'atomo centrale l'unico effetto e' quello di invertire le coordinate.

La matrice collegata con questa operazione di simmetria e' data da

	Δx_1	Δy_1	Δz_1	Δx_2	Δy_2	Δz_2	Δx_3	Δy_3	Δz_3
Δx_1	-1	0	0						
Δy_1	0	-1	0						
Δz_1	0	0	-1						
Δx_2				0	0	0	-1	0	0
Δy_2				0	0	0	0	-1	0
Δz_2				0	0	0	0	0	-1
Δx_3				-1	0	0	0	0	0
Δy_3				0	-1	0	0	0	0
Δz_3				0	0	-1	0	0	0

4.5

da cui si vede che il carattere e' $\chi(i)=-3$.

4.6

Una analoga matrice va costruita per tutte le operazioni del gruppo di simmetria; un procedimento semplice anche se piuttosto laborioso.

Per semplificare osserviamo che per ciascun atomo (ad esempio per le coordinate $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1$) si ottiene un solo blocco 3×3 con numeri diversi da zero e che quindi potrebbero contribuire al carattere.

Inoltre si vede che se gli atomi non vengono lasciati fissi dall'operazione di simmetria, cioe' se sono scambiati con atomi simmetricamente equidistanti (come

nel nostro esempio per gli atomi 2 e 3) essi danno luogo a blocchi con numeri diversi da zero fuori della diagonale e quindi non contribuiscono al carattere (perchè hanno tutti zero lungo la diagonale principale).

Possiamo quindi concludere dicendo che gli unici atomi che contribuiscono al carattere della rappresentazione riducibile sono quelli che rimangono inalterati sotto quella data operazione di simmetria; ciascuno di questi atomi contribuisce con una matrice 3x3 che ha la seguente forma

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \quad 4.7$$

infatti ciascuna operazione di simmetria non è altro che una rotazione degli assi delle coordinate a cui corrisponde la precedente matrice.

Quindi il carattere di ciascun blocco è

$$\pm 1 + 2\cos\alpha \quad 4.8$$

in cui il segno \pm corrisponde a rotazioni proprie o improprie.

Vediamo allora il carattere di alcune operazioni più comuni

R	α	$\pm 1 + 2\cos\alpha$	
C_2	180°	-1	
C_3	120°	0	4.9
C_4	90°	+1	
$S_2=i$	180°	-3	
$S_1=\sigma$	0°	+1	

ecc.

In realtà non è neanche necessario ricordare la matrice di rotazione infatti tenendo presente che il carattere è indipendente dalla scelta degli assi noi possiamo

a seconda delle necessità scegliere una terna di assi che più si confa' al nostro bisogno, per esempio se abbiamo come operazione di simmetria l'asse C_2 allora possiamo scegliere come asse z della terna l'asse C_2 poichè la rotazione manda x in -x ed y in -y avremo

che la matrice di trasformazione sarà

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 4.10$$

per cui il carattere è $\chi(C_2) = -1$.

Per il piano di simmetria σ possiamo assumere che esso coincida con il piano zy del nostro sistema di coordinate per cui gli assi z ed y saranno lasciati inalterati durante la operazione di riflessione mentre l'asse x sar  mandato in $-x$ ne consegue che la matrice e'

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

4.11

ed il carattere e' $\chi(\sigma)=1$

Per l'operazione C_3 scegliamo gli assi disposti come in figura per cui la matrice

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

4.12

da cui il carattere $\chi(C_3)=0$

Acqua

Prendiamo ora in esame l'esempio dell'acqua, per prima cosa dobbiamo individuare a quale specie di simmetria appartiene cio  individuare gli elementi di simmetria e quindi trovare il gruppo corrispondente. tale gruppo e' il C_{2v} che ha un asse di simmetria C_2 e due piani di simmetria verticale che contengono l'asse.

La molecola e' planare e scegliamo gli assi cartesiani in modo che il piano della molecola coincida con il piano zy che indichiamo con $\sigma^{(1)}$.

Troviamo il carattere delle varie rappresentazioni riducibili per ciascuna operazione di simmetria.

Qui di seguito e' riportata la tabella dei caratteri con i risultati del nostro esercizio, vediamo come si riesce ad ottenerlo:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	T	R	n^γ	n^Γ
A_1	1	1	1	1	T_z	—	3	2
A_2	1	1	-1	-1		R_z	1	0
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_x	3	1
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_y	1	0
$\chi(R)$	9	-1	3	1				

4.13

La tabella dei caratteri per il gruppo C_{2v} comprende le prime cinque colonne e le prime cinque righe, nella prima colonna sono riportate sotto la denominazione del gruppo le quattro specie di simmetria di questo gruppo nella seconda, terza, quarta e quinta colonna si riportano gli elementi di simmetria e sotto di essi i caratteri delle matrici che costituiscono le varie rappresentazioni la cui simmetria e' determinata dalla riga a cui appartengono.

Per convenzione nella seconda colonna viene sempre riportato l'elemento identita' E che e' sempre presente in ogni gruppo. A destra di esso si riporta il primo generatore del gruppo che in questo caso e' il C_2 e successivamente il secondo generatore e quindi gli altri elementi di simmetria.

Come accennato precedentemente la denominazione delle specie di simmetria e' A per le specie simmetriche rispetto al primo generatore del gruppo (C_2) a cui quindi viene associato il numero 1 e B per le specie antisimmetriche rispetto allo stesso generatore e che quindi hanno associato il numero -1. Gli indici che appaiono a tali lettere si riferiscono al secondo generatore e rispettivamente 1 quando e' simmetrica e 2 quando e' antisimmetrica.

Per quanto riguarda il secondo generatore e tutti gli altri elementi di simmetria occorre fare molta attenzione che la scelta degli assi della nostra molecola sia conforme alla scelta degli assi assunta nella tabella perche' altrimenti si possono commettere degli errori nell'attribuzione delle specie di simmetria.

L'ultima riga della tabella rappresenta il carattere della rappresentazioni riducibile per ciascun elemento di simmetria esso si ottiene moltiplicando il

carattere della matrice relativa all'operazione in esame per il numero di atomi che tale operazione lascia inalterati.

Quindi avremo che :

1)Elemento di simmetria = E.

L'elemento identità lascia inalterati tutti e tre gli assi per cui il carattere sarà tre inoltre essendo tre gli atomi che rimangono inalterati da tale operazione avremo che il carattere della rappresentazione riducibile sarà 9.

2)Elemento di simmetria = C_2 .

Per tale operazione il carattere è -1 per cui essendo uno solo l'atomo che non viene spostato avremo che il carattere globale è dato da $-1 \cdot 1 = -1$.

3) Elemento di simmetria = $\sigma^{(1)}$.

Il piano di simmetria ha carattere 1(tale piano inverte il verso di un solo asse) essendo in questo caso tre gli atomi che restano invariati da tale piano avremo che il carattere di tale operazione per la nostra molecola è $1 \cdot 3 = 3$.

4) Elemento di simmetria = $\sigma^{(2)}$.

Anche per questo piano il carattere dell'operazione è 1 ed essendo uno solo l'atomo che non viene spostato avremo come risultato il valore 1.

Applichiamo a questo punto la formula che da il numero di volte che la rappresentazione irriducibile γ compare nella rappresentazione riducibile ed avremo:

Rappresentazione irriducibile

$$A_1: n^{A_1} = (1/4)[9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1] = 12/4 = 3$$

$$A_2: n^{A_2} = (1/4)[1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 3 + (-1) \cdot 1] = 4/4 = 1 \quad 4.14$$

$$B_1: n^{B_1} = (1/4)[1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + (-1) \cdot 3 + (-1) \cdot 1] = 3$$

$$B_2: n^{B_2} = (1/4)[1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1] = 2$$

Il risultato si indica con

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2 \quad 4.15$$

in cui Γ e' la rappresentazione delle coordinate cartesiane ed e' equivalente alla somma diretta di rappresentazioni irriducibili come indicato.

In tale rappresentazione ci sono:

3 coordinate normali di specie A_1		
1	A_2	
3	B_1	4.16
1	B_2	

Tali numeri sono riportati nell'ottava colonna.

Ci possiamo rendere conto che con questo sistema abbiamo considerato $3N=9$ gradi di liberta' quindi dovremmo sottrarre dal numero dei modi normali trovati quelli che si riferiscono alle 3 traslazioni della molecola ed alle tre rotazioni che non danno luogo a bande infrarosse o Raman. Per fare questo dobbiamo trovare a quale specie di simmetria appartiene ciascuna traslazione e rotazione della molecola per poi sottrarre tali traslazioni e rotazioni dai modi normali delle simmetrie corrispondenti.

Prendiamo in esame la traslazione lungo l'asse z essa puo' essere rappresentata da un vettore che e' lungo tale asse. Come si puo' verificare tutte e quattro le operazioni di simmetria lasciano tale vettore orientato nello stesso modo quindi tale traslazione che indichiamo con T_z appartiene alla specie A_1 cioe' totalsimmetrica. La traslazione T_y invece cambia di direzione sotto le operazioni C_2 e $\sigma^{(2)}$ per cui e' di specie B_1 mentre la traslazione T_x e' di specie B_2 .

Analogo discorso si fa per le rotazioni la rotazione R_z cioe' attorno all'asse z puo' essere rappresentata da due vettori applicati agli atomi 1 e 3 di cui uno diretto verso l'osservatore e l'altro verso il basso se applichiamo le quattro operazioni di simmetria ci accorgiamo che tale rotazione e' di specie A_2 e cosi' via per le altre due rotazioni.

Le traslazioni e le rotazioni sono riportate nella sesta e settima colonna, in genere esse sono tabulate per ogni gruppo, occorre tuttavia fare attenzione alla scelta degli assi.

Sottraendo le traslazioni e le rotazioni abbiamo quindi nell'ultima colonna il numero dei modi normali di vibrazione della molecola di H₂O e le specie di simmetria relative.

Quindi avremo come risultato che

$$\Gamma = 2 A_1 + B_1. \quad 4.17$$

Ammoniaca.

Come secondo esempio prendiamo la molecola di ammoniaca. Questa molecola appartiene al gruppo C_{3v} infatti gli elementi di simmetria sono oltre all'identità E un asse ternario C₃ perpendicolare al piano che contiene i tre atomi di idrogeno, con due operazioni C₃ e C₃² che costituiscono un'unica classe e tre piani di simmetria ciascuno dei quali contiene un atomo di idrogeno e l'atomo di azoto.

Tali piani vengono costituiscono un'unica classe e vengono indicati con $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ e $\sigma^{(3)}$ in cui l'apice sta ad indicare l'atomo di idrogeno contenuto nel piano.

La tabella dei caratteri in forma compatta (cioè in cui gli elementi di simetria vengono raccolti per classe) e' la seguente

C _{3v}	E	3C ₃	3σ ^v		n ^γ	n ^Γ
A ₁	1	1	1	T _z	3	2
A ₂	1	1	-1	R _z	1	0
E	2	-1	0	T _x T _y R _x R _y	4	2
χ(R)	12	0	2			

4.18

La tabella dei caratteri si può trovare in qualsiasi libro di spettroscopia tuttavia se volessimo costruirla ricordiamo quali sono i criteri che debbono essere rispettati

- 1) Il numero delle rappresentazioni Γ è uguale al numero delle classi.
- 2) Vi è sempre una rappresentazione monodimensionale che è la rappresentazione totalsimmetrica
- 3) la somma dei quadrati delle dimensioni delle rappresentazioni Γ di ogni classe è uguale all'ordine del gruppo $\sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 = g$
- 4) la lunghezza di Γ è uguale a g .

Troviamo per prima cosa il carattere della rappresentazione riducibile (cioè l'ultima riga)

$$E \text{-----} 3 \times 4 = 12$$

$$C_3 \text{-----} 0 \times 1 (\text{num. atomi fissi}) = 0 \quad 4.19$$

$$\sigma^{(v)} \text{-----} 1 \times 2 (\text{num. atomi fissi}) = 2$$

Ricordando che per tutte le operazioni di simmetria di una classe il carattere rimane lo stesso allora possiamo usare la seguente formula per trovare il numero di volte che una rappresentazione irriducibile compare nella rappresentazione riducibile:

$$n^{\gamma} = (1/g) \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\chi_{\alpha}^{\gamma}(\mathbf{R})) * \chi_{\alpha}(\mathbf{P}) \quad 4.20$$

in cui la sommatoria si estende a tutte le classi α di cui n_{α} è il numero delle operazioni per ogni classe e $\chi_{\alpha}^{\gamma}(\mathbf{R})$ è il carattere per una operazione caratteristica della classe.

Avremo quindi

$$n^{A_1} = (1/6)(1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 18/6 = 3$$

$$n^{A_2} = (1/6)(1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2) = 6/6 = 1 \quad 4.21$$

$$n^E = (1/6)(1 \cdot 2 \cdot 12 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2) = 24/6 = 4$$

quindi

$$\boxed{\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E} \quad 4.22$$

per un numero totale di rappresentazioni pari a $3N = 12$.

A questo punto occorre detrarre le traslazioni e le rotazioni per cui avremo che $\Gamma = 2A_1 + 2E$. 4.23

Questo significa che tutte le matrici della rappresentazione fornita dalle coordinate normali hanno la seguente forma a blocchi da cui si vede chiaramente che ogni volta che compare la rappresentazione irriducibile degenera E si ha una coppia di coordinate normali (Q_3, Q'_3) (Q_4, Q'_4) .

4.2 USO DELLE COORDINATE INTERNE

Il metodo descritto per trovare il numero delle coordinate normali di ciascuna specie di simmetria (ciascuna specie di simmetria equivale ad una rappresentazione irriducibile) attraverso le coordinate cartesiane e' il più semplice ma c'e' un altro metodo che presenta dei vantaggi rispetto a questo.

Questo secondo metodo prevede l'uso delle coordinate interne invece di quelle cartesiane: supponiamo di avere un set di $3N-6$ coordinate interne (cioè variazioni di lunghezze ed angoli di legame) indipendenti.

Per spostamenti piccoli dall'equilibrio queste coordinate sono una combinazione lineare delle coordinate cartesiane o delle coordinate normali per cui la rappresentazione delle coordinate interne ha lo stesso sistema di caratteri della rappresentazione delle coordinate normali. Perciò la struttura della rappresentazione delle coordinate normali (che come abbiamo visto ci fornisce il numero di coordinate normali per ogni specie di simmetria) può essere trovata attraverso le coordinate interne invece delle coordinate cartesiane.

Il vantaggio di questo nuovo metodo è che noi non dobbiamo più sottrarre dal numero di specie che noi troviamo le traslazioni e le rotazioni della molecola perchè usando le coordinate interne esse sono automaticamente escluse ma soprattutto che noi possiamo associare alle varie specie di simmetria delle vibrazioni di stretching di legame, di bending di angoli di legame ecc. che ci permettono di visualizzare meglio il modo normale che stiamo considerando.

Riprendiamo il caso della molecola di H₂O di cui riportiamo qui' accanto la tabella dei caratteri che abbiamo usato precedentemente

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	n ^γ	n ^Γ	n ^r	n ^α
A ₁	1	1	1	1	3	2	1	1
A ₂	1	1	-1	-1	1	0	0	0
B ₁	1	-1	1	-1	3	1	1	0
B ₂	1	-1	-1	1	1	0	0	0
χ(R)	9	-1	3	1				
χ ^r	2	0	2	0				
χ ^α	1	1	1	1				

4.24

Il numero di coordinate interne sono 3N-6 per cui esse sono tre.

Scegliamo le coordinate interne secondo lo schema riportato nel disegno; esse si possono dividere in due gruppi, nel primo gruppo ci sono le variazioni di lunghezza di legame Δr_{13} e Δr_{23} e nell'altro c'è la variazione dell'angolo di legame $\Delta \alpha$. I due gruppi sono separati perchè per effetto delle operazioni di simmetria non si possono mai mescolare tra di loro in quanto le stretching rimangono stretching e le bending rimangono bending.

Per questa ragione quindi i due gruppi possono essere trattati separatamente.

Per trovare il carattere della rappresentazione riducibile in termini di ciascun gruppo di coordinate interne si segue una regola analoga a quella utilizzata per le coordinate cartesiane e cioè se un'operazione R scambia tra di loro due

coordinate di un set equivalente esse danno un contributo zero al carattere: contribuiscono al carattere solo le coordinate interne che vengono lasciate su se stesse da R o che vengono cambiate di segno.

Seguendo queste regole abbiamo quindi che nella riga corrispondente a χ^r c'è il numero 2 in corrispondenza di E e di $\sigma^{(1)}$ perchè entrambe le operazioni lasciano le due coordinate di stretching in se stesse mentre vi è zero in corrispondenza di C_2 e di $\sigma^{(2)}$ che scambiano r_{23} con r_{13} .

Per quanto riguarda χ^α abbiamo che tutte e quattro le operazioni del gruppo lasciano l'angolo in se stesso perciò nella riga abbiamo tutti 1.

Le colonne n^r ed n^α si trovano con la solita formula che abbiamo applicato in precedenza cioè $n^r = (1/g) \sum_R \chi^r(R) \chi^r(R)$.

Da questo calcolo quindi abbiamo scoperto che delle due coordinate normali di specie A_1 trovate precedentemente con una base cartesiana una di esse corrisponde alla vibrazione di stretching e l'altra ad una vibrazione di bending.

Questa informazione è di notevole importanza dal punto di vista pratico perchè le frequenze di vibrazione di questi due modi come vedremo in seguito sono molto diverse tra di loro per cui le bande corrispondenti si troveranno in zone completamente differenti dello spettro.

Analizziamo con il solito metodo delle coordinate interne il caso dell' NH_3

C_{3v}	E	$3C_2$	$3\sigma^v$	n^γ	n^Γ	n^r	n^α
A_1	1	1	1	3	2	1	1
A_2	1	1	-1	1	0	0	0
E	2	-1	0	4	2	1	1
$\chi(R)$	12	0	2				
χ^r	3	0	1				
χ^α	3	0	1				

4.25

la scelta delle coordinate viene operata come in figura assumendo come primo set le distanze di legame $\Delta r_{14}, \Delta r_{24}, \Delta r_{34}$ e come secondo set la variazione degli angoli di legame $\Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2, \Delta \alpha_3$ ed indichiamo con χ^α e χ^Γ i caratteri per i due set di coordinate equivalenti.

Il procedimento e' analogo a quello utilizzato in precedenza ed il risultato e' che per entrambi i due set abbiamo una rappresentazione di specie A_1 ed una rappresentazione di specie E.

$$\text{Quindi risulta che } \Gamma = \chi^\Gamma + \chi^\alpha. \quad 4.26$$

Metano

Facciamo ora un esempio piú complicato cioé la molecola di CH_4 in cui i quattro atomi di idrogeno sono disposti ai vertici di un tetraedro regolare.

Gli elementi di simmetria sono:

E = identita

$4C_3$ = quattro assi ternari coincidenti con ogni legame

CH che corrispondono a 8 operazioni.

$3C_2$ = tre assi che tagliano ogni gruppo CH_2 .

$6S_4$ = sei assi di rotoriflessione cioe' rotazioni di 90° intorno ad un asse C_2 piú riflessione su un piano perpendicolare

$6\sigma_d$ = sei piani di riflessione corrispondenti con i piani dei CH_2

Questo gruppo si chiama T_d e' di ordine 24 con cinque classi : con la regola $\sum g_\alpha^2 = g$ si vede che deve avere due rappresentazioni monodimensionali, una bidimensionale e due tridimensionali.

La tabella dei caratteri e' la seguente:

T_d	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3C_2$		n^ξ	n^γ	n^r	n^α	$n^r + n^\alpha$
A_1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	2
A_2	1	1	-1	-1	1		0	0	0	0	0
E	2	-1	0	0	2		1	1	0	1	1
F_1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z	1	0	0	0	0
F_2	3	0	1	-1	-1	T_x, T_y, T_z	3	2	1	1	2
χ^ξ	15	0	3	-1	-1						
χ^r	4	1	2	0	0						
χ^α	6	0	2	0	2						

4.27

Usando il solito procedimento si trova il sistema di caratteri per le coordinate cartesiane χ^ξ che danno i numeri della colonna n^ξ da cui sottraendo le rotazioni e le traslazioni si ha (la colonna n^α)

$$\Gamma = A_1 + E + 2F$$

4.28

Utilizziamo le coordinate interne:

1° set: 4 lunghezze di legame r_1, r_2, r_3, r_4 che danno i caratteri χ^r ed i numeri n^r .

2° set: 6 angoli di legame $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{34}$ che danno il sistema di caratteri χ^α ed i numeri n^α .

Si osserva che in questo caso $n^r + n^\alpha$ non è uguale a n^γ ; infatti nella specie A_1 si ottiene una coordinata interna di più delle coordinate normali aspettate.

La ragione è perché noi abbiamo usato per semplicità di trattazione una coordinata interna di più del numero strettamente necessario, cioè 10 invece delle 9 necessarie ($3N-6=9$). Infatti sarebbe stato possibile utilizzare solo cinque angoli ed il sesto sarebbe automaticamente definito.

D'altra parte se vogliamo usare le operazioni di simmetria dato che i sei angoli si intercambiano tra di loro abbiamo bisogno di utilizzarli tutti anche se essi non sono linearmente indipendenti.

Il risultato è che noi abbiamo una coordinata normale in più che viene detta coordinata **ridondante**.

Quindi poiché questo tipo di inconveniente non capita mai quando usiamo le coordinate cartesiane quando ci sono dei casi complicati occorre fare sempre prima l'analisi in coordinate cartesiane e poi in coordinate interne in modo da capire in quale specie di simmetria sono distribuite le coordinate ridondanti.

Nel caso di NH_3 la coordinata ridondante è nella specie A_1 .

4.3 COORDINATE DI SIMMETRIA

L'uso delle coordinate interne ci ha permesso di individuare le specie di simmetria per ciascun set di coordinate e di attribuire a ciascuna rappresentazione irriducibile il tipo di coordinate a cui appartiene, per esempio nel caso della molecola di ammoniaca studiato precedentemente abbiamo che alla specie A_1 appartiene una coordinata di tipo stretching ed una coordinata di tipo bending.

Se noi invece di utilizzare le coordinate interne come base della nostra rappresentazione utilizziamo invece una loro combinazione lineare, otteniamo un risultato molto importante, e cioè che la matrice relativa al determinante dell'equazione secolare è parzialmente a blocchi, ovvero essa è costituita da blocchi più o meno grandi lungo la diagonale.

È evidente che in questo modo tutti i calcoli delle frequenze e delle costanti di forza sono notevolmente semplificati perché possiamo lavorare su matrici più piccole anche se non completamente ridotte.

Queste nuove coordinate che noi utilizziamo si chiamano **coordinate di simmetria** ed hanno la caratteristica di fattorizzare l'equazione secolare cioè di ridurla a blocchi lungo la diagonale. Per far sì che ciò avvenga, cioè affinché una combinazione lineare delle coordinate interne sia una coordinata di simmetria occorre che essa costituisca la base per una rappresentazione unitaria completamente ridotta del gruppo di simmetria della molecola. È questa la prima condizione che deve soddisfare. Questo vuol dire che la coordinata di simmetria si deve comportare nei confronti delle varie operazioni del gruppo nello stesso modo in cui si comporta la rappresentazione associata a quella data specie di simmetria.

Per riprendere l'esempio della molecola di H_2O visto in precedenza noi possiamo prendere come coordinata la coordinata

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2)$$

possiamo constatare che tale coordinata di simmetria si comporta come la rappresentazione totalsimmetrica e quindi appartiene alla specie A_1 .

Infatti l'operazione E la lascia in se stessa, l'operazione C_2 scambia r_1 con r_2 quindi la nuova coordinata sarà

$$S^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 + \Delta r_1) \quad 4.29$$

che è perfettamente uguale alla precedente, e così anche per le altre due operazioni di simmetria.

Discorso analogo si può fare per la coordinata $\Delta\alpha$, una coordinata di simmetria che appartiene anche essa alla specie A_1 e per la coordinata

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad 4.30$$

che appartiene alla specie B_1 .

Quanto sopra detto è riassunto nella tabella sotto riportata

	E	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	
$S_1 = \alpha$	S_1	S_1	S_1	S_1	4.31
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2)$	S_2	S_2	S_2	S_2	
$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$	S_3	$-S_3$	S_3	$-S_3$	

Utilizzando questo tipo di coordinate noi abbiamo che le matrici \hat{F} e \hat{G}^{-1} che compaiono nel determinante secolare espresso in coordinate interne

$$|\hat{F}\hat{G}^{-1} - \lambda\hat{E}| = 0 \quad 4.32$$

sono della forma a blocchi in cui in un blocco ci sono le coordinate di simmetria di specie A_1 ed in un blocco le coordinate di simmetria di specie B_1 infatti le coordinate di simmetria di due specie diverse non si mescolano tra di loro

e quindi non ci possono essere nelle matrici dell'energia cinetica e dell'energia potenziale termini in croce fra coordinate di simmetria di specie diverse.

Il secondo requisito a cui debbono soddisfare le coordinate di simmetria riguarda il caso in cui sono presenti specie di simmetria degeneri, ma prima di enunciarlo guardiamo in che modo si possono costruire queste coordinate.

La cosa e' piuttosto semplice, prendiamo un set di coordinate interne simmetricamente equivalenti, tra di esse ne scegliamo una e la sottoponiamo alle varie operazioni di simmetria del gruppo stesso.

Ogni operazione trasformerá una coordinata interna in un'altra dello stesso set la quale viene moltiplicata per il carattere della rappresentazione dell'operazione di simmetria considerata per quella particolare specie di simmetria. Le nuove coordinate cosi' ottenute si sommano e si normalizzano.

Per maggiore chiarezza utilizziamo ancora la molecola di H₂O e scegliamo il set costituito dalle due coordinate r₁ ed r₂.

Partiamo dalla coordinata r₁ e costruiamo le coordinate di simmetria

coor.int.	sp.si.	E	C ₂	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$		coord. simm.
r ₁	A ₁	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂	2r ₁ +2r ₂	(1/√2)(r ₁ +r ₂)
	A ₂	r ₁	r ₂	-r ₁	-r ₂	0	0
	B ₁	r ₁	-r ₂	r ₁	-r ₂	2r ₁ -2r ₂	(1/√2)(r ₁ -r ₂)
	B ₂	r ₁	-r ₂	-r ₁	r ₂	0	0
α	A ₁	α	α	α	α	4α	α
	A ₂	α	α	-α	-α	0	0
	B ₁	α	-α	α	-α	0	0
	B ₂	α	-α	-α	α	0	0

4.33

nell'ultima colonna sono riportate le coordinate di simmetria ottenute dalla colonna precedente riducendo ai minimi termini (dividendo per due) e moltiplicando per il fattore di normalizzazione.

Il fattore di normalizzazione e' dato da $1/\sqrt{\text{somma dei quadrati dei coefficienti}}$

$$f = 1/\sqrt{1^2+1^2} = 1/\sqrt{2}. \quad 4.34$$

In casi come questo in cui non ci sono specie degeneri non ha nessuna importanza da quale coordinata interna di un certo set si parte, infatti si può constatare che partendo dalla coordinata r_2 si sarebbe ottenuto lo stesso risultato.

Per il caso in cui siano presenti specie degeneri occorre soddisfare una seconda condizione e cioè che le coordinate interne di partenza per la determinazione delle coordinate di simmetria debbono essere scelte in modo che siano isoorientate, questo significa che se per un dato set scegliamo come coordinata di partenza ad es r_1 che e' lasciata inalterata dalle operazioni di simmetria A e B allora occorre che anche negli altri set in cui sono presenti specie degeneri si scelga come coordinata di partenza una coordinata interna che sia lasciata inalterata dagli stessi elementi A e B.

Riprendiamo come esempio il caso della molecola di NH_3 di cui prendiamo i due set di coordinate interne

a) r_1, r_2, r_3

b) $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$

in cui l'angolo α_1 e' opposto al legame r_1 , α_2 e' opposto ad r_2 ed α_3 e' opposto a r_3 .

Prendiamo come coordinate interne r_1 ed α_1 e costruiamoci le coordinate di simmetria per le specie A_1 ed E.

c.in	S	E	C_3	C_3^2	σ^1	σ^2	σ^3		coor. simm.
r_1	A_1	r_1	r_2	r_3	r_1	r_3	r_2	$2(r_1+r_2+r_3)$	$S_1 = (1/\sqrt{3})(r_1+r_2+r_3)$
α_1	A_1	α_2	α_2	α_3	α_1	α_3	α_2	$2(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$	$S_2 = (1/\sqrt{3})(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$
r_1	E	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	0	0	0	$2r_1-r_2-r_3$	$S_3 = (1/\sqrt{6})(2r_1-r_2-r_3)$
α_1	E	α_1	$-\alpha_2$	$-\alpha_3$	0	0	0	$2\alpha_1-\alpha_2-\alpha_3$	$S_4 = (1/\sqrt{6})(2\alpha_1-\alpha_2-\alpha_3)$
r_2-r_3	E	$2r_2-2r_3$	$-r_3+r_1$	$-r_1+r_2$	0	0	0	r_2-3r_3	$S_3^1 = (1/\sqrt{2})(r_2-r_3)$
$\alpha_2-\alpha_3$	E	$2\alpha_2-2\alpha_3$	$-\alpha_3+\alpha_1$	$-\alpha_1+\alpha_2$	0	0	0	$\alpha_2-3\alpha_3$	$S_4^1 = (1/\sqrt{2})(\alpha_2-\alpha_3)$

Una scelta siffatta di coordinate di partenza comporta una fattorizzazione del determinante secolare in tre blocchi ciascuno di dimensione 2×2 di cui il primo blocco e' costituito dalle due rappresentazioni di specie A_1 che chiameremo S_1 ed S_2 , il secondo blocco da due rappresentazioni di specie E appartenenti ai due set di coordinate interne (S_3 ed S_4) mentre il terzo blocco e' equivalente al secondo ed e' costituito dalle due coordinate S_3^1 ed S_4^1 .

Come si può notare r_1 ed α_1 sono isoorientate infatti entrambe sono lasciate inalterate dalle operazioni E e σ^1 che sono un sottogruppo C_s del C_{3v} .

Qualunque altra scelta di combinazioni lineari delle coordinate interne avrebbe portato ad una fattorizzazione parziale della matrice con un blocco 2×2 ed un blocco 4×4 costituito dalle quattro degeneri.

E' da notare che per costruire la coordinata S_3^1 e' stato necessario partire da una combinazione lineare di r_2 ed r_3 perchè altrimenti non si sarebbe riusciti ad ottenere una coordinata perpendicolare ad S_3 , analogamente si e' dovuto fare per S_4^1 .

Ne caso del, metano si era visto che

$$\Gamma = A_1 + E + 2F_2 \quad 4.36$$

Quindi il determinante secolare sarebbe stato di dimensioni 9x9 poichè le F sono tridimensionali e la E e' bidimensionale.

Con una scelta opportuna di coordinate si simmetria tale determinante può essere fattorizzato in una matrice 1x1 (A_1), due matrici equivalenti 1x1 (E) e tre matrici equivalenti 2x2 (F_2).

Come si vede dunque vi sono in questo caso da risolvere al massimo equazioni di secondo grado.

Avevamo visto precedentemente che in questo caso vi era una coordinata ridondante di specie A_1 . Dovuta la fatto che per utilizzare due set completi di coordinate interne abbiamo dovuto prendere 4 stretching e 6 bending (sei angoli di legame) cioè dieci coordinate interne invece di 9 .

La condizione di ridondanza e' in questo caso evidente quando costruiamo le coordinate di simmetria, infatti avremo che :

$$S_1 = 1/2(r_1 + r_2 + r_3 + r_4) \quad 4.37$$

$$S_2 = (1/\sqrt{6})(\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34}) \quad 4.38$$

questa seconda coordinata e' chiaramente nulla poichè essendo tale somma uguale all'angolo solido non vi può essere nessun aumento o diminuzione di tale angolo.

In altri casi tale condizione di ridondanza può non essere così evidente come sopra, tuttavia questo non comporta nessun inconveniente in quanto nei calcoli di frequenze otterremo dei valori uguali a zero che potremo facilmente eliminare.

Poichè precedentemente avevamo affermato che le coordinate normali sono una combinazione lineare delle coordinate interne e siccome le coordinate di simmetria sono anche esse una combinazione lineare del coordinate interne e' evidente che noi possiamo esprimere le coordinate normali come combinazioni lineari delle coordinate di simmetria.

Poichè queste ultime sono fattorizzate a blocchi avremo che le coordinate normali sono una combinazione delle coordinate di simmetria di uno stesso blocco,

Per il caso di H_2O avremo quindi che per la specie

$$A_1[Q_1 = aS_1 + bS_2; Q_2 = cS_1 + dS_2] \text{ e per la specie } B_1[Q_3 = S_3] . \quad 4.39$$

4.4 SIMMETRIA DELLE AUTOFUNZIONI

La precedente trattazione tramite l'applicazione della teoria dei gruppi ci ha permesso di individuare la simmetria delle coordinate normali di vibrazione, ritorniamo quindi al nostro problema principale che è quello di determinare le regole di selezione per simmetria .

Come illustrato precedentemente lo stato vibrazionale di una molecola è descritto da una autofunzione Ψ che può essere espressa come prodotto di autofunzioni relativa ciascuna ad un modo normale di vibrazione

$$\Psi = \Psi(Q_1)\Psi(Q_2)\dots\dots\Psi(Q_n) \quad 4.40$$

in cui nel caso dell'oscillatore armonico è

$$\Psi(Q_n) = N e^{-(1/2)\gamma_k Q_k^2} H_n(\gamma^{1/2} Q_k) \quad 4.41$$

In cui N è il fattore di normalizzazione e H_n è il polinomio di Hermite che abbiamo visto in precedenza.

Quando siamo nello stato vibrazionale fondamentale che è per gli spettri di assorbimento lo stato iniziale della transizione, abbiamo che $H_n=1$ per ogni autofunzione vibrazionale quindi abbiamo che:

$$\Psi_0 = N e^{-(1/2)\gamma_1 Q_1^2} e^{-(1/2)\gamma_2 Q_2^2} \dots e^{-(1/2)\gamma_{(3N-6)} Q_{(3N-6)}^2} \quad 4.42$$

Questa autofunzione forma la base per una rappresentazione irriducibile totalsimmetrica infatti in essa compaiono all'esponenziale le coordinate normali al quadrato, quindi per determinarne la simmetria dovremo utilizzare il seguente procedimento: dobbiamo determinare la simmetria di ciascun modo normale, poichè esso compare al quadrato dobbiamo determinare la simmetria del prodotto diretto della rappresentazione di quel modo normale per se stesso ed infine determinare la simmetria dei prodotti diretti per tutti i modi normali dei valori che abbiamo precedentemente trovati.

Come è facile verificare per rappresentazioni monodimensionali il prodotto diretto di una rappresentazione per se stessa da sempre la rappresentazione

totalsimmetrica, per rappresentazioni degeneri la cosa è più difficile da verificare ma comunque si può dimostrare che il prodotto diretto di una rappresentazione per se stessa contiene sempre la rappresentazione totalsimmetrica (i prodotti diretti delle rappresentazioni sono tabulati in appendice). Ne consegue quindi che la Ψ_0 è totalsimmetrica.

Per quanto riguarda lo stato finale possiamo avere due casi:

1) lo stato finale è un livello fondamentale (cioè uno stato in cui tutti i numeri quantici sono zero tranne che quello di un unico modo normale che è 1)

In questo caso poiché tutti gli $H_n=1$ tranne che per il modo Q_k in cui $H_n(Q_k)=\gamma_k^{1/2}Q_k$ avremo che la simmetria del livello fondamentale è la stessa del modo normale Q_k (ricordiamo che $\gamma=4\pi^2\nu/h$ è un numero adimensionale).

2) se lo stato finale è un livello di combinazione o armonico la simmetria di tale stato si trova facendo il prodotto diretto delle rappresentazioni dei due modi fondamentali o del modo fondamentale per se stesso.

A questo punto non ci resta che determinare la simmetria del momento di dipolo μ o dell'elemento del tensore di polarizzabilità $\alpha_{\rho\sigma}$.

Per quanto riguarda il primo non ci sono grossi problemi infatti essendo il momento di dipolo un vettore esso si comporterà sotto le operazioni di simmetria come un vettore ad esempio una traslazione per cui μ_x , μ_y e μ_z si trasformano e quindi sono della stessa specie di simmetria di T_x , T_y e T_z .

Per quanto riguarda l'elemento del tensore $\alpha_{\rho\sigma}$ la cosa è leggermente più complicata, tuttavia basta considerare che tale elemento è il coefficiente di proporzionalità tra la polarizzazione P_ρ ed il vettore campo elettrico E_σ per cui il suo comportamento sotto le operazioni di simmetria sarà determinato dal comportamento dei due vettori da cui resta definito, si può dimostrare che la sua specie di simmetria è data dal prodotto diretto dei due vettori T_ρ e T_σ per cui

$$\Gamma_{\rho\sigma}=(\Gamma_\rho \otimes \Gamma_\sigma). \quad 4.43$$

A questo punto quindi è facile trovare le vibrazioni che sono attive in infrarosso ed in Raman infatti le prime sono quelle della stessa specie di

simmetria di T_x, T_y e T_z poichè il prodotto diretto delle loro rappresentazioni danno la rappresentazione totalsimmetrica per esempio per la molecola di H_2O la stretching antisimmetrica e' di specie B_1 e poichè μ_x e' di specie B_1 abbiamo che la simmetria dell'integrale $\langle \psi_0 | \mu_x | \psi_n \rangle$ e' dato da

$$A_1 \otimes B_1 \otimes B_1 = A_1. \quad 4.44$$

Le vibrazioni attive in Raman sono quelle della stessa specie di simmetria in cui appaiono gli elementi del tensore di polarizzabilità che sono tabulati e sono stati trovati con le regole sopradette.

Sempre in riferimento al gruppo C_{2v} abbiamo che α_{xx} e' della specie A_1 poichè il prodotto diretto $\Gamma_{T_x} \otimes \Gamma_{T_x} = \Gamma_{A_1}$; vediamo come si esegue in pratica il

prodotto diretto:

C_{2v}	E	C_2	σ^1	σ^2	
$\Gamma_{T_x}(B_1)$	1	-1	1	-1	
$\Gamma_{T_x}(B_1)$	1	-1	1	-1	4.45
$\Gamma_{\alpha_{xx}}(A_1)$	1	1	1	1	
$\Gamma_{T_y}(B_2)$	1	-1	-1	1	
$\Gamma_{\alpha_{xy}}(B_2)$	1	1	-1	-1	

Come si può vedere la rappresentazione si ottiene ,moltiplicando per ogni operazione di simmetria i caratteri delle specie di partenza.

Prendiamo come esempio la molecola di diclorometano CH_2Cl_2 .

Per prima cosa dobbiamo determinare la simmetria della molecola. Gli elementi di simmetria che possiamo individuare sono un piano σ^1 che contiene il gruppo CH_2 ed un piano σ^2 ad esso perpendicolare che contiene il gruppo CCl_2 inoltre vi e' un asse binario di simmetria dato dall'intersezione dei due piani, quindi il gruppo e' il C_{2v} .

Il procedimento e' sempre lo stesso cioe trovare il numero e la simmetria in coordinate cartesiane, quindi ripetere il procedimento in coordinate interne ed infine costruire le coordinate di simmetria.

Come coordinate interne utilizziamo la seguente scelta:

$$\begin{aligned}
 r_1 \ r_2 &= \text{lunghezze dei due legami CH} \\
 R_1 \ R_2 &= \text{" " " CCl} \\
 \alpha_{12} &= \text{angolo tra i due legami CH} \\
 \beta_{12} &= \text{" " " CCl} \\
 \gamma_{11} &= \text{angolo tra il legame CH}_1 \text{ ed il legame CCl}
 \end{aligned}
 \tag{4.46}$$

$\gamma_{12}, \gamma_{21}, \gamma_{22}$ = angoli tra i legami CH ed i legami CCl definiti come

sopra.

Riprendiamo quindi la tabella dei caratteri ed abbiamo

C_{2v}	E	C_2	σ^1	σ^2		n^ξ	n^r	n^R	n^α	n^β	n^γ
A_1	1	1	1	1	T_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	4	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	R_z α_{xy}	1					1
B_1	1	-1	1	-1	T_y, R_x α_{zy}	2	1				1
B_2	1	-1	-1	1	T_x, R_y α_{zx}	2		1			1
$\chi(\xi)$	15	-1	3	3							
$\chi(r)$	2	0	2	0							
$\chi(R)$	2	0	0	2							
$\chi(\alpha_{12})$	1	1	1	1							
$\chi(\beta_{12})$	1	1	1	1							
$\chi(\gamma)$	4	0	0	0							

Come si puo notare noi abbiamo preso dieci coordinate interne invece di nove quindi risultera che una di esse ha frequenza nulla, tale coordinata ridondante e' della specie A_1 poiche in tale specie avanza una coordinata rispetto a quelle calcolate in coordinate cartesiane.

Infatti la rappresentazione in coordinate cartesiane e' data da

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2.
 \tag{4.48}$$

Dalla tabella si vede che della specie A_1 fanno parte una stretching CH, una stretching CCl, una bending (α) ed una bending (β).

Della specie A_2 una bending (γ); della specie B_1 una stretching CH ed una bending (γ) ed infine della specie B_2 una stretching CCl ed una bending (γ).

Possiamo a questo punto costruirci le coordinate di simmetria ed abbiamo:

Specie A_1

$$S_1 = (1/\sqrt{2})(r_1 + r_2)$$

$$S_2 = (1/\sqrt{2})(R_1 + R_2)$$

$$S_3 = \alpha_{12}$$

$$S_4 = \beta_{12}$$

$$S_5 = (1/2)(\gamma_{11} + \gamma_{12} + \gamma_{21} + \gamma_{22}) = 0$$

4.49

specie A_2

$$S_1 = (1/2)(\gamma_{11} + \gamma_{22} - \gamma_{12} - \gamma_{21})$$

specie B_1

$$S_1 = (1/\sqrt{2})(r_1 - r_2)$$

$$S_2 = (1/2)(\gamma_{11} + \gamma_{12} - \gamma_{21} - \gamma_{22})$$

specie B_2

$$S_1 = (1/\sqrt{2})(R_1 - R_2)$$

$$S_2 = (1/2)(\gamma_{11} + \gamma_{21} - \gamma_{22} - \gamma_{12})$$

4.5 FREQUENZE DI GRUPPO

Come visto precedentemente le coordinate di simmetria per come sono state scelti i set di coordinate interne porta alla definizione delle frequenze di gruppo esse sono molto importanti dal punto di vista analitico perchè permettono di individuare in uno spettro IR la presenza di bande dovute a gruppi funzionali e quindi permette di individuare la struttura molecolare.

Per spiegare meglio il concetto partiamo da un esempio pratico, consideriamo la molecola analizzata precedentemente e cioè il cloruro di metilene CH_2Cl_2 nella definizione delle coordinate interne abbiamo preso come primo set la lunghezza dei legami CH se fossimo in presenza di una ipotetica molecola biatomica costituita da due atomi di massa pari a quella del carbonio e dell'idrogeno e posti ad una distanza uguale alla distanza di equilibrio del legame CH avremmo secondo l'approssimazione armonica che la frequenza di vibrazione e' data da

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad 4.50$$

in cui k e' la costante di forza del legame CH ed $m_r = (m_H * m_C) / (m_H + m_C)$ e' la massa ridotta del sistema.

Come si vede quindi questa coordinata interna e' associata a certi valori caratteristici di masse e di costanti di forza che in genere sono molto diversi da quelli di altri set di coordinate interne ad esempio di quelle di stiramento del legame CCl o di quelle della variazione degli angoli di legame CH_2 o CCl_2 in cui le masse sono le stesse ma e' molto diversa la costante di forza, infatti e' molto più facile piegare un angolo di legame piuttosto che stirare un legame.

Sulla base di queste considerazioni possiamo quindi formulare alcune regole di validità generale che ci saranno utili nell'interpretazione degli spettri IR e Raman.

1) Per un certo tipo di legame chimico le vibrazioni di stretching (stiramento del legame) sono a frequenza più alta delle corrispondenti vibrazioni di bending (variazione dell'angolo fra due legami.)

2) La frequenza di vibrazione di uno stretching di un triplo legame è maggiore di quella di un doppio legame che a sua volta è maggiore di quella di un legame singolo.

3) La frequenza di vibrazione di legami con atomi leggeri è maggiore di quella con atomi pesanti.

Le precedenti regole hanno una valenza del tutto generale, naturalmente poichè noi non siamo in presenza di molecole biatomiche ma di molecole poliatomiche dobbiamo prendere in considerazione gli spostamenti di tutti gli atomi della molecola e per questo abbiamo introdotto il concetto di modo normale di vibrazione a cui è associata una certa frequenza e che comporta lo spostamento di tutti gli atomi della molecola.

Secondo la trattazione precedente ad esempio per la molecola di CH_2Cl_2 noi siamo arrivati ad una fattorizzazione del determinante secolare in cui attraverso le coordinate di simmetria siamo arrivati alla individuazione di diversi blocchi di coordinate normali in cui ad esempio il blocco di specie A_1 costituito da quattro coordinate normali Q_1, Q_2, Q_3 e Q_4 può essere rappresentato anche dalle quattro coordinate di simmetria

$$\begin{aligned} S_1 &= \text{stretching simmetrico } \text{CH}_2 \\ S_2 &= \text{stretching simmetrico } \text{CCl}_2 \\ S_3 &= \text{bending (scissoring) } \text{CH}_2 \\ S_4 &= \text{bending (scissoring) } \text{CCl}_2. \end{aligned} \qquad 4.51$$

Le quattro coordinate normali non sono uguali alle coordinate di simmetria, ma ciascuna di esse (e quindi anche il corrispondente modo normale) sarà una combinazione lineare delle altre cioè

$$Q_1 = aS_1 + bS_2 + cS_3 + dS_4 \quad 4.52$$

e così' per le altre.

I coefficienti della combinazione lineare dipendono dal tipo di accoppiamento cioè di interazione tra le varie coordinate di simmetria il quale a sua volta dipende da vari fattori tra cui fattori geometrici cioè distanza e posizione dei vari atomi e da fattori energetici cioè la differenza di energia vibrazionale tra le varie coordinate di simmetria.

Quello che in pratica succede e' che si possono individuare una lunga serie di coordinate di simmetria che sono pressochè coincidenti con le coordinate normali di molecole più o meno simili cioè le frequenze di vibrazione capitano nella stessa zona dello spettro, tali coordinate risentono tuttavia debolmente anche se apprezzabilmente degli atomi che sono intorno a tale gruppo, per cui e' possibile da piccoli spostamenti di frequenza trarre informazioni sul tipo di molecola in esame.