

# STRUTTURISTICA CHIMICA

## Curriculum Fisica della Materia Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Anno 2008-2009

Insegnamento del 1 anno, 1 semestre (22 settembre-12 dicembre)

6 crediti (lezioni: 4, esercitazioni: 2)

(tipologia: d)

### Programma

Metodo VSEPR e geometria molecolare:

- Influenza delle concentrazioni di carica del guscio di valenza atomico sulla struttura geometrica delle molecole, domini delle concentrazioni di carica elettronica, deviazioni dagli angoli ideali di legame, effetto dell'elettronegatività del legante, legami multipli, legami a più centri, lunghezze dei legami, limiti del metodo VSEPR.

Teoria dei Gruppi:

- Elementi e operazioni di simmetria; Gruppi puntuali di simmetria (definizione); Ricerca degli elementi di simmetria e individuazione del gruppo puntuale di alcune molecole; Tavola delle moltiplicazioni; Rappresentazioni riducibili ed irriducibili; Ortonormalità delle rappresentazioni; Costruzione della tavola dei caratteri per i gruppi  $C_{2v}$  e  $C_{3v}$ ; Matrice di rotazione; Rappresentazioni Degeneri; Riduzione di una rappresentazione nelle sue componenti irriducibili, Operatori di proiezione
- Applicazione della teoria dei gruppi alla descrizione del legame chimico: Semplificazione del determinante secolare e Costruzione del diagramma energetico della molecola (molecole lineari e non lineari, molecole cicliche)
- Applicazione della teoria dei gruppi agli spostamenti degli atomi nella molecola; Gradi di libertà di una molecola; Rappresentazione totale riducibile del movimento degli atomi della molecola; Rappresentazioni traslazionali, rotazionali e vibrazionali; Individuazione delle simmetrie dei modi vibrazionali; Coordinate interne e simmetrie dei modi vibrazionali di "stretching" e "bending"; Coordinate di simmetria
- Applicazione della teoria dei Gruppi alla spettroscopia vibrazionale: spettroscopia IR e spettroscopia Raman; Individuazione dei modi vibrazionali attivi in IR e/o Raman; Previsione sul numero di bande di vibrazione osservabili in IR e/o Raman  
Molecole biatomiche: Equazione di Schrödinger per le rotovibrazioni, Funzioni d'onda rotazionali e vibrazionali; Energia di rotazione, energia di vibrazione (oscillatore armonico e anarmonico – potenziale di Morse); Distribuzione di Boltzmann dei livelli energetici, spettro della molecola CO; Momento di transizione tra stati stazionari per un oscillatore armonico; Calcolo della probabilità di transizione tra i primi stati vibrazionali e regola di selezione  
Molecole poliatomiche: Modi normali di vibrazione, Prodotto diretto tra rappresentazioni non degeneri e degeneri; Regole di selezione gerade/ungerade; Utilizzo dei prodotti diretti per la previsione dell'attività IR e Raman; Costruzione dei diagrammi di correlazione tra gruppi e sotto-gruppi; Gli spettri vibrazionali sperimentali: bande di combinazione, armoniche, bande calde, risonanza di Fermi; Individuazione della struttura di un composto dal confronto teorico-sperimentale degli spettri IR e/o Raman.
- Vibrazioni normali e Coordinate normali in molecole poliatomiche  
Studio mono-dimensionale delle vibrazioni di una molecola  $AX_2$  in coordinate cartesiane e ponderate; Calcolo delle frequenze di vibrazione dalle equazioni secolari e delle ampiezze relative dei movimenti di oscillazione; Introduzione delle coordinate

normali; Semplificazione delle energie cinetiche e potenziali in coordinate normali; Studio delle vibrazioni in coordinate interni e in coordinate di simmetria  
Coordinate normali in un sistema ad N atomi; Equazione di Schrödinger vibrazionale nell'approssimazione di Born-Oppenheimer; Energia dei livelli vibrazionali nell'approssimazione armonica; Relazioni tra frequenze di vibrazione e costanti di forza; Il metodo GF di Wilson et al., Costruzione della matrice cinetica G; Fattorizzazione dell'equazione secolare in coordinate di simmetria; Calcolo delle frequenze di vibrazione della molecola H<sub>2</sub>O in coordinate di simmetria.

- Vibrazioni normali in molecole complesse di alta simmetria  
Correlazioni di simmetria ed applicazioni: Simmetria locale del campo di forza molecolare; Correlazioni discendenti delle rappresentazioni; filiazioni delle frequenze di vibrazione; Correlazioni ascendenti e determinazione dei modi normali; Tabelle dei contributi vibrazionali; applicazione agli spettri dei fullereni C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub>.

*Testi consigliati:*

“Geometria molecolare: il modello VSEPR”, R.J. Gillespie, I. Hargittai (Ed. Zanichelli)

“Fondamenti di Chimica - Legame Chimico”, M.Capitelli, R. Celiberto, C. Gorse, S. Longo (Ed. Adriatica)

“Symmetry and Spectroscopy: An introduction to vibrational and electronic spectroscopy”, D.C. Harris, M.D. Bertolucci (Ed. Dover Publ.)

“Molecular Symmetry and group theory”, R.L. Carter (Ed. J. Wiley)

“Introduction to molecular symmetry”, J.S. Ogden (Oxford Chemistry Primers)

*Testo di consultazione:*

“Molecular vibrations: the theory of Infrared and Raman vibrational spectra”, E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross (Ed. Dover Publ.)

“Spectroscopies InfraRouge et Raman”, R. Poilblanc, F. Crasnier (EDP Sciences)

*orario delle lezioni (22 settembre-12 dicembre)*

lunedì dalle 14.30 alle 16.30

martedì dalle 12.30 alle 13.30

mercoledì dalle 14.30 alle 16.30

*appelli degli esami*

15 dicembre 2008 ore 16.00

15 gennaio 2009 ore 16.00

28 gennaio 2009 ore 16.00

16 febbraio 2009 ore 16.00

25 maggio 2009 ore 16.00

15 giugno 2009 ore 16.00

7 luglio 2009 ore 16.00

16 settembre 2009 ore 16.00

*orario di ricevimento*

lunedì dalle 10.00 alle 12.00

martedì dalle 10.30 alle 12.30

mercoledì dalle 17.00 alle 19.00