

# STRUTTURISTICA CHIMICA

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

Anno 2011-2012

Insegnamento del 1 anno, 2 semestre (27 febbraio-01 giugno)

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; Identificazione del gruppo puntuale di simmetria di alcune molecole
- Tavola delle moltiplicazioni; Rappresentazioni riducibili ed irriducibili; Orto-normalità delle rappresentazioni irriducibili; Costruzione della tavola dei caratteri per i gruppi  $C_{2v}$  e  $C_{3v}$ ; Rappresentazioni degeneri; Riduzione di una rappresentazione nelle sue componenti irriducibili; Operatori di proiezione; Prodotto diretto tra rappresentazioni non degeneri e degeneri

Applicazione della teoria dei gruppi alla descrizione del legame chimico

- Simmetria degli orbitali atomici e costruzione degli orbitali molecolari; Costruzione degli orbitali atomici ibridi per diverse geometrie.
- Semplificazione del determinante secolare e costruzione del diagramma energetico della molecola (molecole lineari e non lineari, molecole cicliche); Costruzione delle tavole di correlazioni tra gruppi e sotto-gruppi.

Applicazione della teoria dei Gruppi alla spettroscopia vibrazionale: spettroscopia IR e spettroscopia Raman

- Gradi di libertà di un atomo, di molecole lineari e no; Rappresentazione totale del movimento degli atomi che compongono la molecola; Rappresentazioni traslazionali, rotazionali e vibrazionali; Simmetria dei modi vibrazionali di "stretching" e di "bending"; Coordinate interni e coordinate di simmetria.
- Equazione di Schrödinger per molecole biatomiche, funzioni d'onda rotazionali e vibrazionali; energia di rotazione, energia di vibrazione (oscillatore armonico e anarmonico); Probabilità di transizione e momento di transizione; regole di selezione per la vibrazione di un diatomo armonico.
- Modi normali di vibrazione; attività dei modi vibrazionali in IR e Raman: momento di transizione per transizioni fondamentale e armoniche, simmetria delle funzioni d'onda vibrazionali dei modi non degeneri e degeneri; bande di combinazione, bande calde, risonanza di Fermi.
- Individuazione della struttura di un composto dal confronto teorico-sperimentale degli spettri IR e/o Raman.

Cenni sull'uso della teoria dei gruppi in spettroscopia elettronica: transizioni permesse in  $H_2O$

Modi vibrazionali 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  $H_2O$  in coordinate di simmetria.
- Modi vibrazionali normali in molecole voluminose di alta simmetria  
Correlazioni di simmetria ed applicazioni: Simmetria locale del campo di forza molecolare; Teorema delle correlazioni; Correlazioni discendenti e ascendenti; Uso della simmetria locale della molecola per ottenere i modi vibrazionali; Applicazione a  $P_4O_6$ ,  $(B_{12}H_{12})^=$ ,  $C_{60}$  e  $C_{70}$ ,  $[Mo_6O_{19}]^=$ .

*Testi consigliati:*

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

“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)

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

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

*Testi 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)