

## Programma di Strutturistica Chimica

Docente: Savino Longo

6 cfu

Riassunto del metodo VSEPR. Esempi. Elementi e operazioni di simmetria:  $C_2$ ,  $\sigma$ . Esempio:  $H_2O$ . Prova che  $C_{2v}$  è un gruppo di operazioni di simmetria. Proiezione stereografica. Altri esempi di molecole che hanno simmetria  $C_{2v}$ .  $NH_3$  e la simmetria  $C_{3v}$ . Rappresentazione delle operazioni del gruppo  $C_{2v}$  mediante matrici. Classificazione delle operazioni associate ad un asse  $C_n$ . Assi di rotazione impropria e centro di inversione. Gruppi  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ . Modi normali di vibrazione, attività IR e Raman. Associazione ad una molecola di geometria data, o ricavabile dal metodo VSEPR, del relativo gruppo di simmetria: esempi ed esercizi. Studio delle operazioni di  $T_d$ . Rappresentazione del gruppo  $C_{2v}$  usando  $x, y, z$  e  $R_x, R_y, R_z$ . Analisi delle operazioni di simmetria del gruppo  $O_h$ . Caratteri e tavole dei caratteri. Uso dei caratteri per decomporre rappresentazioni riducibili: metodo a vista. Applicazione a  $C_{2v}$ . Formula di riduzione. Esempi di uso: riduzione della rappresentazione degli stretching CH in alcune molecole. Rappresentazioni di ordine 2 e 3. Livelli degeneri. Carattere di rotazioni e riflessioni. Decomposizione della rappresentazione del vettore posizione e degli stretching di legame per il gruppo  $C_{3v}$ . Esercizi: stretching C-H in p- $C_6H_4Cl_2$ , N-H in  $NH_3$ . Esercizi su stretching di legame:  $XeOF_4$ ,  $B_2Cl_4$ ,  $CH_4$ ,  $SF_6$ ,  $C_5H_5^-$ . Rappresentazione generata dagli spostamenti degli atomi. Tecniche di semplificazione del calcolo. Applicazione a  $H_2O$ . Determinazione dei caratteri e valutazione qualitativa dei modi di simmetria. Esempi:  $H_2O$  e  $SO_2F_2$ . Analisi degli spostamenti trasversali: distinguere tra modi di bending e rotazioni. Operatore di proiezione e coordinate di simmetria. Introduzione agli orbitali di simmetria e alle transizioni elettroniche, impiego di metodi pensati per gli orbitali di simmetria alla determinazione delle frequenze normali: determinante secolare, radici complesse dell'unità, poligoni nello spazio energia-degenerazione. Analisi dei modi di simmetria di  $XeF_4$ , cis- $C_2H_2Cl_2$ ,  $PF_5$ , benzene. Uso di strumenti *online* per la decomposizione di rappresentazioni e l'analisi di sistemi complessi. Applicazione a ferrocene e dibenzenecromo.

Tesi consigliati:

1. Ogden, J.S. Introduction to Molecular Symmetry. Cap. 1-6
2. Harris D.C. e Bertolucci M.D. Symmetry and Spectroscopy. Cap. 1,3,4,7