

Le Simmetrie 1^a Parte

OPERAZIONI DI SIMMETRIA: UN'AZIONE, COME UNA ROTAZIONE, CHE LASCIA LA MOLECOLA INVARIATA

ELEMENTI DI SIMMETRIA: UN PUNTO, UNA RETTA, UN PIANO RISPETTO AL QUALE ESISTE L'OPERAZIONE DI SIMMETRIA. UN ELEMENTO PUÒ GENERARE + OPERAZIONI

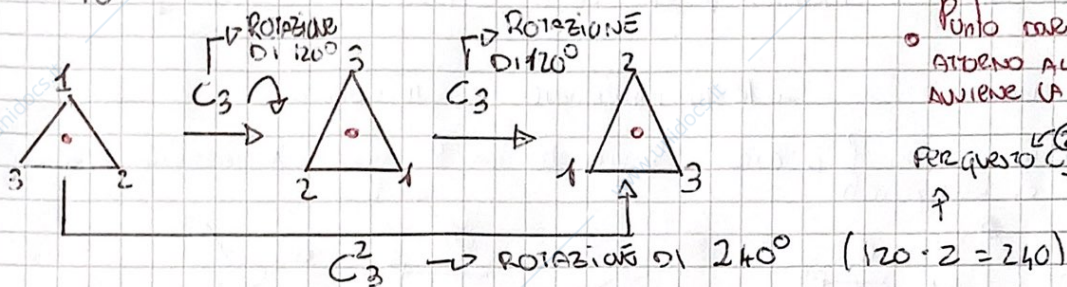
Le Operazioni

- IDENTITÀ, E → NON CAMBIA ALCUNA MOLECOLA → PROPRIA DI TUTTE LE MOLECOLE C_n

- ROTAZIONE C_n → ROTAZIONE DI ORDINE n → $\frac{360^\circ}{n}$ → ANGOLO DI ROTAZIONE

C_2 → 180°
 C_4 → 90° 1/4 DI GIRO
 ↳ È UN'ISOMETRIA, NON CAMBIA LA MOLECOLA

ESEMPPIO



• PUNTO CHE PASSA L'ASSE ATOMICO AL QUALE AVVIENE LA ROTAZIONE

PER QUESTO C_3

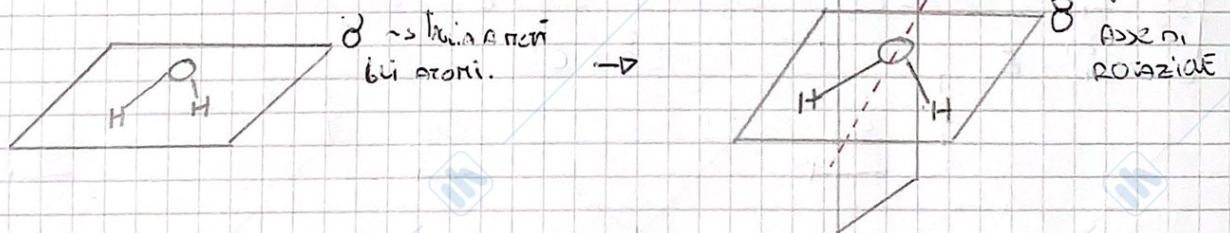
quindi C_3 → 2 OPERAZIONI DI SIMMETRIA

Le operazioni distinte per un generico C_n si definiscono OPERAZIONI DISTINTE → OPERAZIONI NON RIDUCIBILI

Es: C_6 → $C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6$
 C_6 ↓ C_6
 C_6^2 ↓ C_3
 C_6^3 ↓ C_2
 C_6^4 ↓ C_3
 C_6^5 ↓ C_6
 C_6^6 ↓ E
 2 OPERAZIONI

- RIFLESSIONE σ → ELEMENTO DI SIMMETRIA: UN PIANO DI RIFLESSIONE: σ
 ↳ OPERAZIONE DI SIMMETRIA = 1
 $\sigma^2 = E$ → 2 VOLTE RIFLETTO OTTIENGO LA STESSA

ES. molecola di H_2O



$\{E, C_2, \sigma, \sigma'\}$ → 4 ELEMENTI e ciascuno ESISTE 1 OPERAZIONE.

↳ IL LORO INSIEME GRUPPO PUNTUALE (C_{2v})

NB: I PIANI σ PASSANO PER UN ATOMO O UN DATO TIPO DI ATOMI È PRESENTE IN COPPIA

L'ASSE PRINCIPALE SI ORIENTA LUNGHE Z.

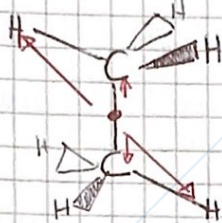
σ_v : contengono l'asse di rotazione principale z.

σ_h : sono \perp all'asse di rotazione principale

σ_d : PIANI CHE BISECANO L'ANGOLO TRA GLI ATOMI, TRA 2 ASSEI

- centro di inversione i \rightarrow UNO ELEMENTO DI SIMMETRIA

UNA MOLECOLA LO POSSIENE SE TRACCIATA UNA RETTA DA CIASCUN ATOMO, ATTRAVERSO QUESTO PUNTO, INCONTRA UN ALTRO ATOMO EQUIVALENTE ALLA STESSA DISTANZA



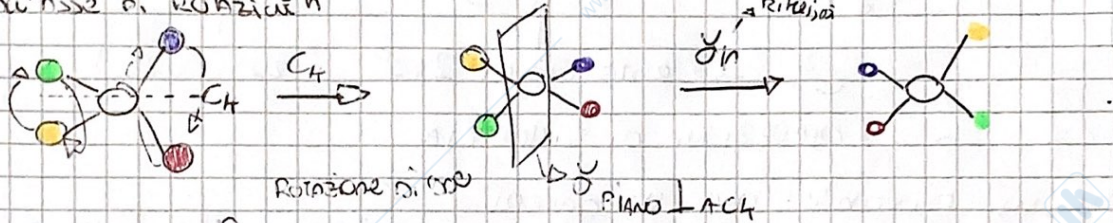
i - PUO' ESSERE NELLO SPAZIO n° ATOMI PARI
LO SU UN ATOMO \rightarrow n° DI ATOMI DISPARI

Δ Tetraedriche e AB_3 HAI i

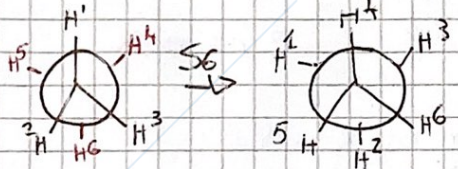
i APPLICATA 2 VOLTE $\rightarrow E$ $i^2 = E$

- Rotazione Impropria S_n \rightarrow ROTO-RIFLESSIVA $n \rightarrow$ ORDINE

Lo ROTAZIONE DI UN $\frac{1}{n}$ DI GIRO, SEGUITA DA UNA RIFLESSIONE ATTRAVERSO UN PIANO \perp ALL'ASSE DI ROTAZIONE



Δ SE GUARDO UNA ROTAZIONE CON NEUTRAL "VEDO LA MOLECOLA DA SOTTO" QUINDI LE ROTAZIONI NON SONO + ORDINE MA ANTIORARIE Δ



$S_n^{n/2} = i$

CON n PARI $S_n^{n-1} \rightarrow$ (WALA)
 S_6^5, S_4^3



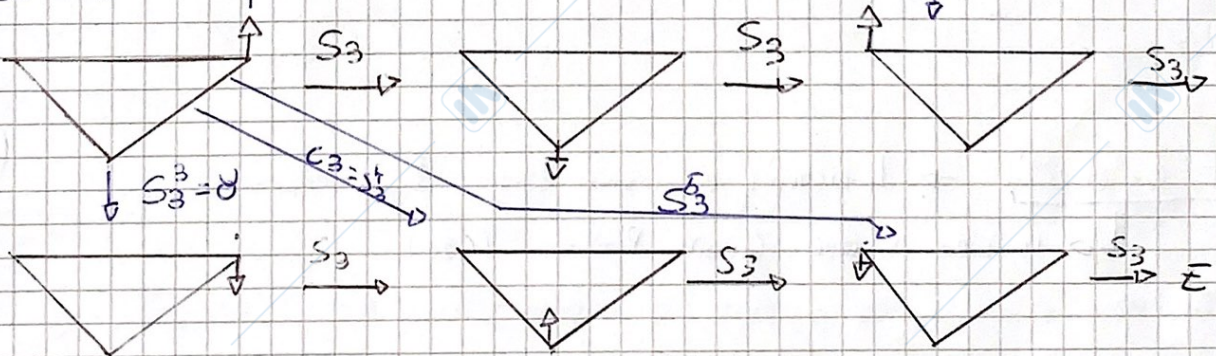
INIZIO S_6
RUOTO ANTIORARIO

$S_6^2 = C_3$

$S_6^4 = \frac{1}{6} = \frac{2}{3} \rightarrow C_3^2$

o con n DISPARI.

$S_3 \rightarrow S_3^2 = C_3^2$ $S_3^3 = \sigma$ $S_3^6 = E$ S_3^5 NUOVA.
 $S_n^{2n} = E$ $S_3^4 = C_3$



IN CRISTALLOGRAFIA SI UTILIZZANO 240 ROTO-INVERSIONI = 240 RIFLESSIONI
CIRCONDARI

13

SI INDICANO CON $\tilde{1}, \tilde{2}, \tilde{3}$

OPERAZIONI PROPRIE: ROTAZIONI, TRASLAZIONI

OPERAZIONI IMPROPRIE: i, σ, S

COMBINAZIONI DI T OPERAZIONI

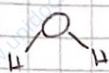
P, σ, S SONO OPERAZIONI $R \cdot S = \text{UN'ALTRA OPERAZIONE GIÀ ESISTENTE}$

$\sigma_C^2 = \sigma_v^1$ $\sigma_{C_n} = C_n \sigma$ COMMUTANO $n > 2$ $S_n = \sigma C_n$

I GRUPPI PUNTUALI

$\sigma_v C_n = \sigma_v^1$

IDENTIFICARE GLI ELEMENTI DI SIMMETRIA
ESSI, TUTTE LE OPERAZIONI LASCIANO UN PUNTO INVARIATO \rightarrow GRUPPO PUNTUALE



$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v^1 \rightarrow$ G.P. $C_{2v} \rightarrow$ SIMBOLI DI SERVOFLUO

$E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$
 $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ } MODI ANALOGHI

CON UN DIAGRAMMA DI FUSIONE LO SI IDENTIFICA RA GENERALMENTE SI VA CHE:

- D_{nh} $D \rightarrow n$ ASSI BINARI C_2 DISPOSTI \perp ALL'ASSE PRINCIPALE
- $n \rightarrow$ ORDINE MASSIMO DELL'ASSE PRINCIPALE (LUNGO Z)
- $h \rightarrow$ PRESENZA DI UN PIANO ORIZZONTALE $(XY) \perp AZ$

NO DELLE OPERAZIONI DI SIMMETRIA DEL GRUPPO PUNTUALE. HANNO SIMBOLI

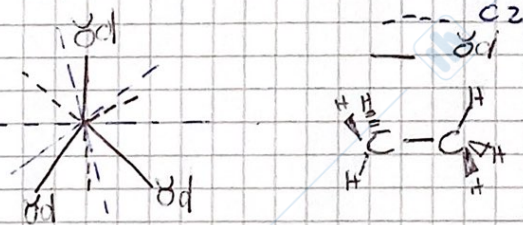
① ASSEGNARE $1 \rightarrow C$ $2 \rightarrow D$ $12 \rightarrow T$ $24 \rightarrow O$ $60 \rightarrow I$

② MATRICE PER IL NUMERO A POTENZA (n)

③ MATRICE $\times 2$ PER QUASISI LETTERA (S, V, D, H, I)

$D_{4h} = 2 \times 4 \times 2 = 16$ $D_{6h} = 2 \times 6 \times 2 = 24$

D_{nd} \rightarrow C_n CON ASSE PRINCIPALE, NON C'E' σ_h MA CISUNO $n \sigma_v$ E $n C_2$
 \rightarrow INDICAZIONE PRESENZA DI PIANI DIETRI CHE GIACONO TRA I C_2



$D_n \rightarrow$ ASSE PRINCIPALE C_n E n ASSI C_2 SENZA PIANO \rightarrow (SONO LE MOLECOLE CHE POSSONO ELLICAE)

C → se c'è C_n → ASSE PRINCIPALE MA NON ci sono C_2 [4]
 C_{nv} → H_2O , NH_3 (C_{3v}) → PF_5 , SF_6 , CO_2
 C_{nh} → $B(OH)_3$
 C_n → UNICA SIMMETRIA CASO DI ROTAZIONE.

- I Gruppi Lineari

$D_{\infty h}$ → piano di simmetria L_h diviso in 2

$C_{\infty v}$ → infiniti piani verticali H-C_v



MOLECOLE ROTTO SIMMETRICHE

T_d → CH_4 , $SiCl_4$ (tetraedri)

O_h → SF_6 (ottaedri)

I_h → C_{60} (icosaedro)

TABELLA P. 190

PROPRIETÀ DELLE OPERAZIONI DI SIMMETRIA

- Legge associativa $(RS)T = R(ST)$
- $R \cdot R^{-1} = R^{-1}R = E$ C_n^m l'inverso è C_n^{n-m}

IL GRUPPO PUNTOLE $\{R\}$ → un insieme di elementi. e se legano le varie proprietà delle simmetrie.

OPERAZIONI CHE CONTANO

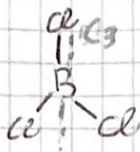
- $C_n \cdot C_m = C_n^m C_n$ $C_2 C_2 = C_2$ $O_h \cdot C_n = C_n O_h$
- $I S_n = S_n I$

Esercizi Simmetrie

5)

Trovare gli elementi di simmetria

o BCl3



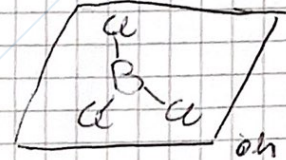
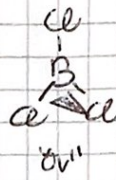
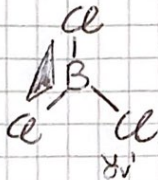
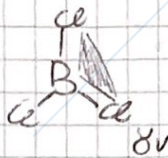
AB3

- E
- $C_3 \rightarrow$ principale
- σ_v
- σ_h
- $S_6 \rightarrow$ AXOR centrale
- $3C_2$

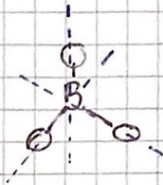
\rightarrow 1 PER OGNI ATOMO di cl.

3 PIANI σ_v

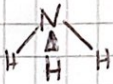
1 PIANO ORIZZONTALE σ_h



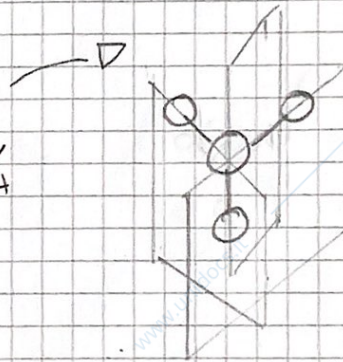
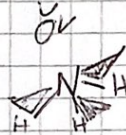
1 C_2 :



o NH3

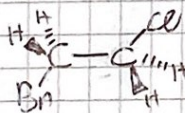


E
 C_3
 $3\sigma_v$



- Esempi utilizzo nel diagramma di flusso

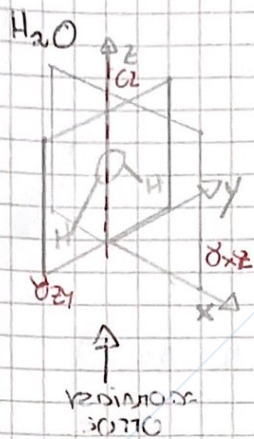
1) TRANS-CLOROETANO



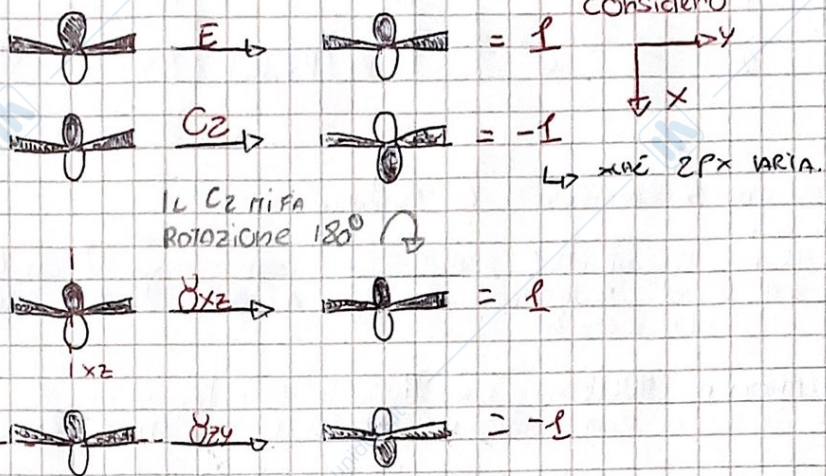
- 1) Lineare? No!
 - 2) $2 \sigma + C_n$ con $n > 2$? No!
 - 3) HA UN C_n ? NO
 - 4) c'è un PIANO σ_h si giace su un PIANO ORIZZONTALE.
- $\rightarrow \equiv C_s$

L2 ¹ RAPPRESENTAZIONI Danno informazioni ANCHE SUGLI ORBITALI O I MOTI VIBRAZIONALI. 7

- CONSIDERIAMO GLI ORBITALI ATOMICI PER INIZIARE



ANALIZZIAMO LE CARATTERISTICHE DELL'ACQUA SU TUTTI GLI ORBITALI DELL'O

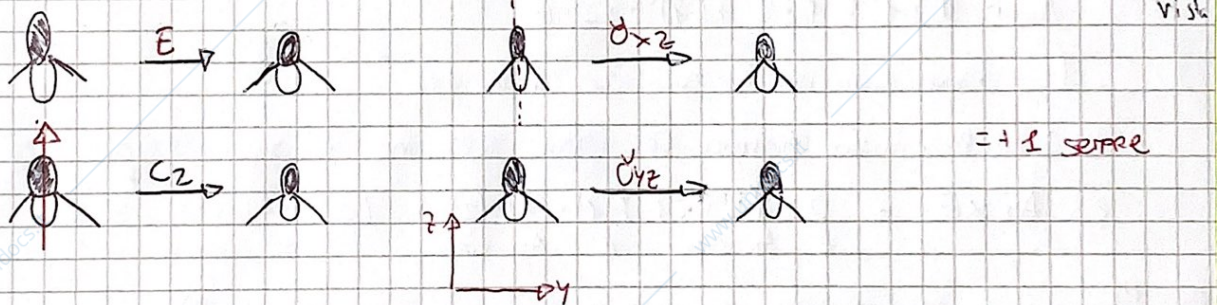


C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{zy}
B_1	1	-1	1	-1

x \rightarrow CORRELATO CON X

CONSIDERIAMO IL 2S 2RIMANE SEMPRE INVARIATO $+1$

CONSIDERO 2PZ. IL Pt. DI VISTA CORSA. LO VEDO DA "DENTRO"



COME OTTENERE UNA RAPPRESENTAZIONE RIDUCIBILE E SCEGLIERE UNO DEI SUOI COMPONENTI DA UNA "BASE" 19

• Base (ORB. Atomici, π O, stretching di legame)

- Vedere come la base viene trasportata dalle operazioni di simmetria basta verificare quanti elementi della base sono

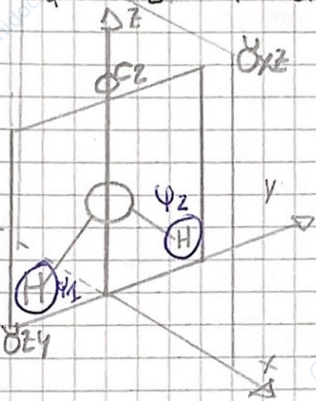
- Lasciati invariati $\rightarrow +1$
- Cambiati di segno $\rightarrow -1$
- Cambiati di posizione $\rightarrow 0$

Il carattere degli elementi di una classe è identico, basta del il carattere per un elemento della classe.

• Una volta ottenuta la stringa di caratteri della rappresentazione riducibile si usa la formula e si trova l'irriducibile

es): H_2O considero orb. dell'O. Considero gli π S dei 2 H

Qual è la rappresentazione riducibile generata da $\psi_1(\pi S_{H_1})$ $\psi_2(\pi S_{H_2})$



E	$\psi_1 \rightarrow \psi_1$	$\psi_2 \rightarrow \psi_2$	= 2
C_2	$\psi_1 \rightarrow \psi_2$	$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	= 0 \rightarrow sono spostati
σ_{xz}	$\psi_1 \rightarrow \psi_1$	$\psi_2 \rightarrow \psi_2$	= 2
σ_{xy}	$\psi_1 \rightarrow \psi_1$	$\psi_2 \rightarrow \psi_2$	= 2

Troviamo la somma dei caratteri (stringhe di numeri) che ci dà il risultato ottenuto.

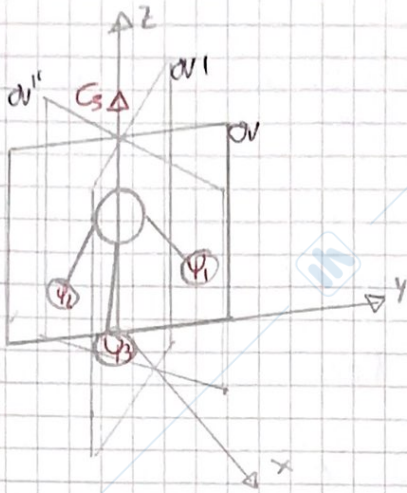
$C_{2v} \quad \Gamma(2, 0, 0, 2) = A_1 + B_2$ (a1, b2)

• Per risalire la simmetria del C_{2v} gli orb. S degli H possono essere in 2 configurazioni:

- a_1 : in fase ● ●
- b_1 : fuori fase ● ○

APPENDICE 5 P. 652

NH₃ C_{3v} → Tabella P. G. 47



La Tabella:

C _{3v}	E	2C ₃	3C _{2v}	
A ₁	1	1	1	Z
A ₂	1	1	-1	R _Z
E	2	-1	0	(X, Y) (R _x , R _y)

↳ *2*
 ↳ *degenerato*

Una Tabella senza ore.

P_Z appartiene a A₁ perché c'è z.

Qual è la rappresentazione Riducibile generata da 3 ~~orbitali~~ orbitali ps sugli atomi di H? P_x e P_y appartengono a E doppiamente degenerati.

E ψ₁ → ψ₁ ψ₂ → ψ₂ ψ₃ → ψ₃ = 3

C₃ ψ₁ → ψ₂ ψ₂ → ψ₃ ψ₃ → ψ₁ = 0 → spostati

σ_{yz} ψ₁ → ψ₁ ψ₂ → ψ₃ ψ₃ → ψ₂ = 1

↑
Basta vedere w & Γ(3, 0, 1) = (a₁ + e)

La Formula per le Rappresentazioni Irreducibili:

$$\left[\text{F.o. Riduzione} = \frac{f}{h} \sum_{\text{simmetrie}} \chi_R \times \chi_I \times N \right]$$

h: ordine del gruppo. ↓
simmetrie così.

χ_R: numero, carattere della Rappresentazione Riducibile

χ_I = carattere della Rappresentazione Irreducibile.

N = n° di Operazioni della Classe.

Es. con Γ(3, 0, 1) (a₁ + e)

$$\frac{A_1 \cdot \Gamma}{h} = 3 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3 = 6/6 \rightarrow 1 \quad \underline{1}$$

$$\frac{A_2 \cdot \Gamma}{h} = 3 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + (-1) \cdot (-1) \cdot 3 = 0 \quad \underline{0}$$

$$\frac{E \cdot \Gamma}{h} = 2 \cdot 3 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 0 \cdot 3 = 6/6 \rightarrow 1 \quad \underline{1}$$

Quindi Γ = A₁ + e

Avessi ottenuto esempio 2, 0, 1 → 2A₁ + e.

ESEMPIO G.3.

IDENTIFICARE LA SPECIE DI SIMMETRIA DEI 5 ORBITALI d DELL'ATOMO CENTRALE X (11)

In XeF_4 (D_{4h})

① PRENDI LA TABELLA DEL D_{4h} E VEDI DOVE TROVI LE ETICHETTE DEGLI ORBITALI

$d \rightarrow x^2 - y^2, z^2, x^2 - y^2, xy, (2x, yz)$

OPPURE VEDI CHE POSSO CUNGIUNGERE APPENDICE 5 P. 651
LEGGO DALLA TABELLA.

$dx^2 - y^2, dz^2, dxy, dzx, dzy$

SONO 5 ORBITALI $\rightarrow A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$

ES. G.4. P.190

• ORBITALI TRIPLAMENTE DEGENERI IN Rf_3 ? NELL'ATOMO CENTRALE

① DETERMINO IL GRUPPO PUNTUALE $\rightarrow D_{3h}$

E CERCO LA MASSIMA DEGENERAZIONE. $\rightarrow n \in \Delta$

VEDO CHE È 2 QUINDI NO!

• SFG OTTENDI QUAL'È IL MAX GRADO DI DEGENERAZIONE

CIERO 6 PUNTUALE $\rightarrow O_h$

CERCO IL NO + GRANDE NELLA TABELLA DEGENERAZIONE

T_{2g} 3 DEGENERAZIONE ED È RELATIVO AGLI ORBITALI d (xy, yz, zx)

T_{1u} 3 ORBITALI p (x, y, z)

Applicazioni della simmetria

- Polarità delle molecole

se HA un centro di Inversione $i \rightarrow$ NON è POLARE.

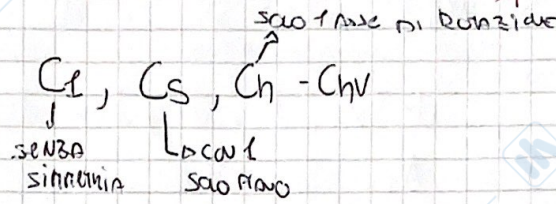
NO i

NO $\mu \neq 0$

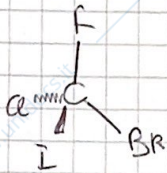
molecole $\in (D, T, O, I) \rightarrow$ APOLARI

NO $\mu \neq 0$

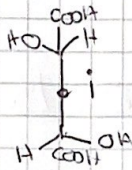
Sono PARI molecole \in



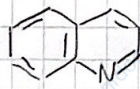
ES



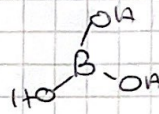
C_1 $\mu \neq 0$
 momento dipolare $\neq 0$
 quindi è POLARE



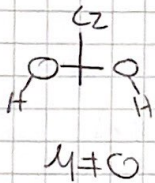
NON POLARE
 $\mu = 0$



PLANO HA SOLO 1
 PIANO C_s
 MA HA ALTRI
 DIVERSI:
 $\mu \neq 0$



C_{3h} NO POLARE
 $\mu = 0$



Attorno a C_2
 POLARE $\mu \neq 0$

- molecole chirali

NO deve avere un asse di rotazione impropria S_n

quindi nessuno i deve esserci (nessuno μ piano che taglia SPECULARE

$\in (D_n, C_n, C_1)$

VIBRAZIONI MOLECOLARI

(13)

DATI N ATOMI \rightarrow 3N GRADI DI LIBERTÀ di cui 3 corrispondono ai moti traslazionali della molecola nel suo insieme

Se è NON-Lineare Altri 3 corrispondono alla sua rotazione (se Lineare solo 2)

MOTI VIBRAZIONARI $3N-6$ (Lineare: $3N-5$)

I movimenti indipendenti sono detti \rightarrow MODI NORMALI

IR-ATTIVO \rightarrow un modo vibrazionale che ha stessa simmetria del momento dipolo (x, y, z)

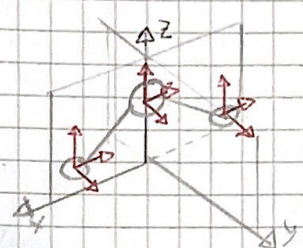
Raman-ATTIVO \rightarrow modi Raman se il modo vibrazionale modifica polarizzabilità della molecola. \rightarrow QUANDO APPARTIENE ALLA STESSA RAPPRESENTAZIONE DELLE FUNZIONI QUADRATICHE $x^2, xy, x^2-y^2, z^2, xz$ \rightarrow OBS OI

- Regola di esclusione \rightarrow se 1 molecola è centrosimmetrica NA il centro di inversione NESSUNO dei suoi modi può essere sia Raman che IR-ATTIVO

Al max solo 1.

VIBRAZIONI MOLECOLARI H₂O C_{2v}.

Bisogna applicare 1 TERZA CARTESIA SU OGNI ATOMO



MODI VIBRAZIONARI = $3N-6 = 9-6 = 3$

APPLICANDO LE OPERAZIONI DI SIMMETRIA PRESE NELLA TABELLA DEI CARATTERI OSSERVARE CARATTERI DI SEGNO DELLE TERZE CARTESIE:

C₂ AGISCE SULLA TERZA CARTESIA DI O (senza le altre due cartesiane sono 0)

TERZA DI O, IL C₂ CARTESIA DA $+x, +y, +z \rightarrow -x, -y, +z = -1, -1, +1 = -1$

O_{xz} AGISCE SULLE 3 TERZE CARTESIANE Y: $+x, +y, +z \rightarrow +x, -y, +z$

$+1$ moltiplicato per ogni Terza $3 \cdot 1 = 3$

O_{yz} AGISCE SULLO SC O: $+x, +y, +z \rightarrow -x, +y, +z = -1, +1, +1 = +1$

	E	C ₂	O _{xz}	O _{yz}	
$\Gamma =$	9	-1	3	+1	$\rightarrow 3T + 3R + 3V$

$\hookrightarrow 3$ ATOMI $\cdot 3$ MOTI

6 sono traslazioni e rotazioni (ogni molecola ha 6 gradi di libertà).
 $R_x, R_y, R_z \rightarrow$ ROTAZIONI.
 $x, y, z \rightarrow$ TRASLAZIONI

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Si possono avere come direttamente le tre sue armonie le tre sinvariate 14

△ Invariate più come su quale tre Agisce w' operazioni.

G_{2V}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	$h=4$	
A_1	(1)	1	1	1	Σ	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	z
B_1	(1)	(-1)	1	-1	x, R_y	x^2
B_2	(1)	(-1)	-1	1	y, R_x	y^2

PRIMO IN CONSIDERAZIONE Le sinvarie di carattere x, y, z .

E $(1+1+1)=3$ su quale tre Agisce? $3 \rightarrow 3 \times 3 = 9$

C_2 $1-1-1 = -1$ Agisce solo su 0

σ_{xz} $1-1+1 = 1$ $\times 3$ no sinvarie

σ_{yz} $1-1+1 = +1$ Agisce solo su una tra cui origine.

$$\Gamma = 9 - 1 \quad 3 \quad 1$$

Riduciamo con Formula Riduzione

$$A_1 = \frac{1}{4} (9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) = \frac{12}{4} = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{4} (9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1) + 3(-1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) = \frac{4}{4} = 1$$

$$B_1 = 3$$

$$B_2 = 2$$

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2 \rightarrow \text{Tutti i movimenti complessivi}$$

- Osservando quindi l'origine DA' ciò che ho ottenuto le sinvarie equivalenti a Traslazioni e Rotazioni presenti in Tabella.

- Traslazioni $x, y, z \rightarrow A_1, B_1, B_2$

- Rotazioni $R_x, R_y, R_z \rightarrow A_2, B_1, B_2$

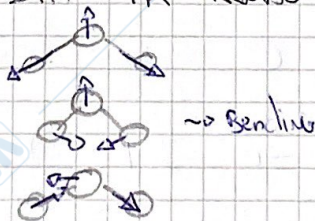
quindi $[\Gamma = 2A_1 + B_1] \rightarrow 3$ Vibrazioni.

Sia A_1 che B_1 sono sia IR-Rotone Attive.

A_1 stretching Simmetrico

A_2 Piega simmetrico

B_1 stretching Asimmetrico.

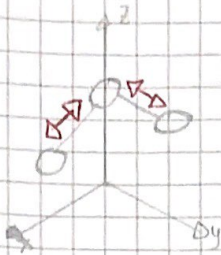


Determinare solo degli stretching → Δ ESAME

115

considero una coppia FRECCE per ogni legame e determino la rappresentazione irreducibile

- H_2O 2 legami 2 → 2 Rappresentazioni



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$\Gamma =$	2	0	2	0	→ si spostano = 0
	↓	↓	↓		
	IMPAIRATO	Si spostano	Giacciano nel		
	+1+1=2	= 0	PiNO, INUMERATE → 12		

$\Gamma = 2020 \rightarrow$ RAPPRESENTAZIONE IRRIDUCIBILE DEI SOGI STRETCHING
 = $A_1 + B_1$ (scorro per "tentativi" le stringhe di caratteri)

ES. 6.7. P. 196.

CO₂. ci sono 4 modi ($3N-5 = 9-5 = 4$) quasi sono IR e quasi Raman con le rappresentazioni date o se c'è vedo quasi raman o raman o raman e sono IR-attive.

- Per vedere Raman ho bisogno della Tabella, Trovo 6 Raman

Da $\infty h \rightarrow$ ha a centro i ma la regola di esclusione. quindi IR-attivi ma possono essere Raman.

• Prendo LA TABELLA.

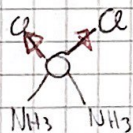
CLASSIFICO I MODI NORMALI vedendo che sono x, y, z e trovo $A_{1g} + 2 E_{1g}$

PER QUESTA TABELLA χ sia Raman devo trovare la sua stringa nella TABELLA vedendo se e come viene rappresentata o se le operazioni risultano che è quella cui tutti i A_{1g} che ha x^2+y^2, z^2 $\rightarrow E_{1g}$

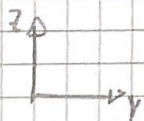
E).

Si può determinare se un modo è o in G) o in T(m).

$PdCl_2(NH_3)_2$



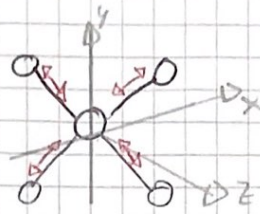
C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$\Gamma =$	2	0	0	2	= $A_1 + B_2$ sono si IR-Raman.
	↑			↓	
	stretching			rimo del	
				giaccio.	



Es. G.O. SELF-TEST. p. 199.

1161

$[F+(C_{2v})_4]^{21}$ D_{4h} diachimica con s, trasforma $A_{1g} + B_{1g} + E_u$.
 in e Raman?



• Analisi di simmetria

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C _{2'}	2C _{2''}	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d
Γ _s	4	0	0	2	0	0	4	0	2	2

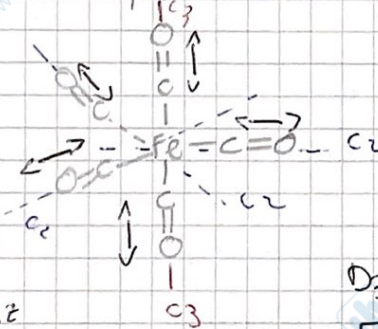
collineari lungo assi d'assoni
 cingolato. 2 in H₂ e 2 in S₄

$$\Gamma_s = A_{1g} + B_{2g} + E_u$$

\downarrow R \downarrow Raman \downarrow IR

Esercizi

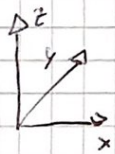
Trovare la simmetria degli stretching CO e identificare quali modi di vibrazione sono IR, Raman-attivi



① Simmetria nel rinvio su C. Puntale.

c'è un'asse z principale
 C₂ ⊥? sì 3
 c'è D_{2h}? sì → D_{2h}.
 è equatoriale.

Prendi la Tabella che è
 il tuo carattere (C₃)



D _{2h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v
Γ	5	2	1	3	0	3

12 legami fissi
 1 z che vibra su l'asse
 3 C₂ → piano equatoriale
 3 σ_v → curvato > 2

ora ridotto. Usando la regola. vedo i coefficienti per assi. h=12

$$A_1' = 5 + 4 + 3 + 3 + 0 - 0 \frac{24}{12} = 2$$

$$A_2' = 5 + 4 - 3 + 3 + 0 - 0 = 0$$

$$[\Gamma = 2A_1' + E' + A_2'']$$

Confronto con Tabella quali sono Raman, IR-attivi

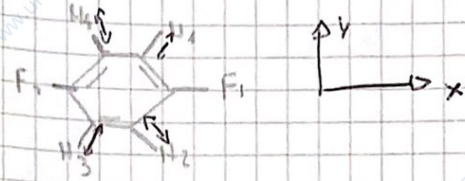
A₁' → Raman. E' → Raman e IR-attivo A₂'' → IR-ATTIVO

Visto che solo 2A₁' abbiamo 3 Raman 2 IR

ES

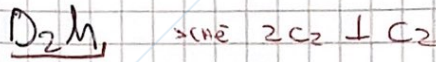
17

MOLECOLE SIMMETRICA DEGLI STEREOISOMERI DEGLI ATOMI H NEL 1,4-DIFLUOROBENZENE e IDENTIFICARE QUALI MODI VIBRAZIONALI SONO IR/RAMAN ATTIVI.



sono piani, giacciono nel piano

① G. PUNTO? abbiamo $3C_2$ c'è un piano orizzontale



D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ	4	0	0	0	0	4	0	0

vedo sempre se queste opere li fanno Fermi

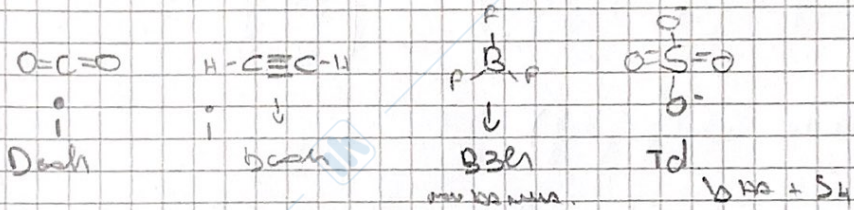
$\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$

$A_g \rightarrow$ Raman. $B_{1g} \rightarrow$ Raman. $B_{2g}, B_{3g} \rightarrow$ IR Attivi.

es) G. 2 P. 206.

come bene me ne va i O_2 SO_4 .

CO_2 C_2H_2 BF_3 SO_4^{2-}



G. 3.

det. elementi di simmetria e assegnare G.P.

NH_2 \rightarrow C_2 cioè una C_2 perché sono atomi diversi, se non piano che contiene nel caso H si possono scambiare.

$CO_3^{2-} \rightarrow D_{3h}$

$SiF_4 \rightarrow T_d$ tetraedico

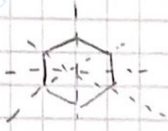
$HCN \rightarrow C_{\infty}$ perché lineare con atomi diversi

$SiF_2Br_2 \rightarrow$ nessuna simmetria $\rightarrow C_1$

$BF_4^- \rightarrow D_{4h}$

G. 4. Benzene quali Piani di simmetria ha?

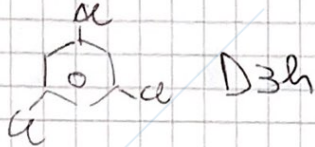
Benzene D_{6h} .



8h 38v 38d Lo zero non toglia.

quale molecola del Ciano Benzene C_6H_5CN ha 4 piani.

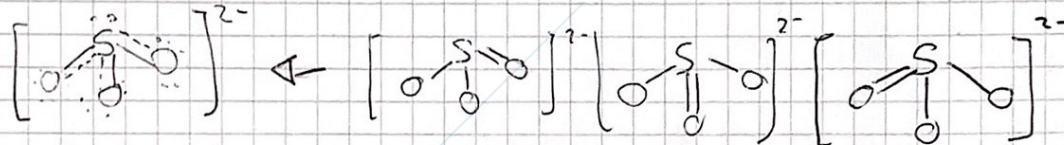
1,3,5-tricloro Benzene.



66

ret. Geom di sistema. sono ion, SO_3^{2-}

bisogna con /SO2 le ion.



forma piramide

ordine legame = $\frac{1}{3}$ per cui $SO \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \right)$

carica formale = 0 S(0) O(-2/3)

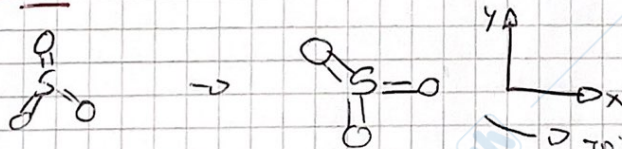
Piramide

C. puntale $\rightarrow 3v$.

• qual è la ossina degenerata? $\rightarrow 2$

c) P_x e P_y . S è quello con tutti i non contribuisce A E che è quello con 2 degeneri.

Es. 6.9



quanti modi vibrazionali ha la molecola SO_2 al nel piano dei nuclei?

6) 1 A tre piano?

trigonal planare $\rightarrow D_{3h}$.

oppiano in quanto tutte le 4 terzi.

Prendiamo i caratteri della tavola D_{3h} . (omulando con x, y, z)

E: Agisce su tutte con $4 \cdot (2+1) = 12$.

C_3 : solo su terza in S. $1 - 1 + 1 = 0$

$C_2(x)$: Agisce su 2 terzi (S e O) $2 \cdot (0-1) = -2$

σ_h tutte le terzi $4 \cdot (2-1) = 4$

S_3 solo su terza centrale (S) $2 - 1 - 1 = 0$

$\sigma_v(xz)$ 2 terzi (S, O) $2 \cdot (1) = 2$.

continuo es. G.9.

$$\Gamma = 12 \ 0 \ -2 \ 4 \ -2 \ 2$$

$$3N - 6 = 3 \cdot 4 - 6 = 6$$

Ribucco $\Gamma = A_1' + 2E' + A_2'' = 4$ frequenze/Asse.

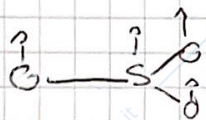
3 Bande IR ($2E' + A_2''$) e 3 Bande ($2E' + A_1''$)

- considero solo gli stretching ovvero i rotoli nel piano.

$$\Gamma = \begin{matrix} E & C_3 & C_2 & \sigma_h & S_3 & \sigma_v \\ 3 & 0 & 1 & 3 & 0 & 1 \end{matrix} \quad \text{quelli che rimangono liberi.}$$

$$\Gamma = A_1' + E' \rightarrow 2 \text{ stretching.}$$

- considero solo i rotoli \perp nel piano (senza σ)



$$\Gamma = \begin{matrix} E & C_3 & C_2 & \sigma_h & S_3 & \sigma_v \\ 4 & 1 & -2 & -4 & -1 & 2 \end{matrix}$$

Le vibrazioni seguono.

$$\Gamma_L = E'' + 2A_2''$$

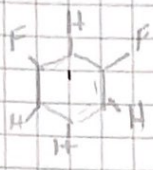
$$\Gamma_{\text{vib}} = (E' + A_1')_{\text{rot}} + E' + A_2''$$

2 rotoli degeneri di bending nel piano.

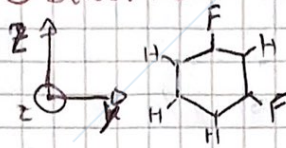
6 vibrazioni 5 nel piano e \perp

Esercizi:

Come si comportano i 4 H nel 1,3 difluoro benzene e i rispettivi isomeri IR/MANNA?

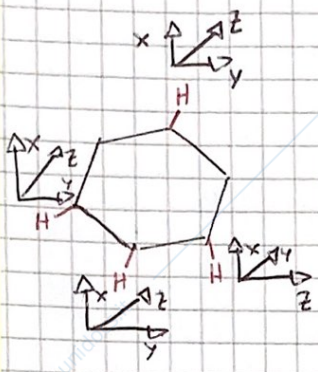


① Determinazione del G.P.



due OH
NON C2
→ C2V

non ci sono C2 ⊥ Oh



C2V	E	C2	σv(xz)	σv(yz)
A1	1	1	1	1
A2	1	1	-1	-1
B1	1	-1	1	-1
B2	1	-1	-1	1
Γ	12	-2	2	4

z	x ² , y ² , z ²
xz	xz
xy, yz	xy, yz

3 · 4 atomi = 12 atomi.

$$\chi^v = \frac{1}{h} [12 \cdot 1 + 4(-1)] = 4$$
 (circled)

$$\chi^{xz} = \frac{1}{h} [4 \cdot 1 + (-1) \cdot 2] = 2$$

• Riduco la matrice riducibile.

$$A_1 = \frac{1}{4} [12 \cdot (1 \cdot 1) - 2 \cdot (1 \cdot 1) + 2 + 4] = \frac{16}{4} = 4$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [12 - 2 - 2 - 4] = \frac{4}{4} = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [12 + 2 + 2 - 4] = \frac{12}{4} = 3$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [12 + 2 - 2 + 4] = \frac{16}{4} = 4$$

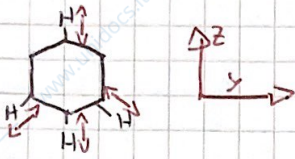
$$\Gamma = 4A_1 + 1A_2 + 3B_1 + 4B_2$$

$$\Gamma_{\text{tras}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + B_1 + 2B_2$$

STRETCHING?



C_{2v}	E	C_2	y/xz	y/yz
Γ	4	2	2	4

continuo
per e)
PRIMA
P. 20

Riduzione

$$A_1 = \frac{1}{4} [4 + 2 + 2 + 4] = \frac{12}{4} = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [4 + 2 - 2 - 4] = 0$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [4 - 2 + 2 - 4] = 0$$

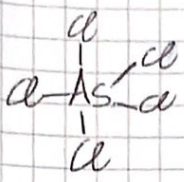
$$B_2 = \frac{1}{4} [4 - 2 - 2 + 4] = 1$$

$$\rightarrow \Gamma_S = 3A_1 + B_2$$

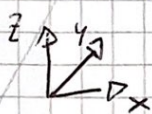
son tutte e 4 sia Raman che IR attivi.

$$\Gamma_{\text{Banding}} = \Gamma_V - \Gamma_S = (3A_1 + B_1 + 2B_2) - (3A_1 + B_2) = B_1 + B_2 \quad 2 \text{ BANDING sia Raman che IR.}$$

ES. Per confermare che la parte rotazionale di Asd_6 D_{3h} sono 6 diversi fare il calcolo di tutti i modi vibrazionali.



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Γ	χ^2, χ^2, χ^2
A_1'	1	1	1	1	1	1	Γ	x^2, y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2, y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	(z)	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Γ	18	0	-2	4	-2	4		



modi vib = $6 \cdot 3 = 18$

$\chi_E = 18$ $\chi_{C_3} = (1 + (-1)^3) \cdot 3 = 0$ $\chi_{C_2} = 2 \cdot (-1) = -2$
 $\chi_{\sigma_h} = (-1 + 2) \cdot 4 = 4$ $\chi_{S_3} = (-2) \cdot 1 = -2$ $\chi_{\sigma_v} = (1 + 0) \cdot 4 = 4$

calcoli ridotti
 considerazioni le sinistre
 di x, y, z e rotazione
 per le zero.

$\Gamma (18, 0, -2, 4, -2, 4)$

riduciamo la parte rotazionale

$A_1 = \frac{1}{12} [18 + 0 - 6 + 4 - 4 + 12] = \frac{24}{12} = 2$ $\Gamma_{rot} = 2A_1' + A_2' + 4E' + 3A_2'' + 2E''$
 $A_2 = \frac{1}{12} [18 + 0 + 6 + 4 - 4 - 12] = \frac{12}{12} = 1$ $\Gamma_{tras} = E' \quad A_2$
 $E' = \frac{1}{12} [36 + 0 - 0 + 8 + 4 + 0] = 48/12 = 4$ $\Gamma_{rot} = A_2' \quad E''$
 $A_1'' = \frac{1}{12} [18 + 0 - 6 - 4 + 4 - 12] = 0$ $18 - 6 = 12 \rightarrow \Gamma_{vib} = 2A_1' + 3E' + 2A_2'' + E''$
 $A_2'' = \frac{1}{12} [18 + 0 + 6 - 4 + 4 + 12] = 3$
 $E_2'' = \frac{1}{12} [36 + 0 - 0 - 8 - 4 + 0] = 24/12 = 2$

$\Gamma_{vib} = 2A_1' + 3E' + 2A_2'' + E''$

$2A_1' + 3E' + E'' \rightarrow$ rotazione