

QFL - 5608:  
 Métodos Ab Initio Multiconfiguracionais:  
 Introdução e Aplicações Recentes  
 Lista de Exercícios III

Antonio Carlos Borin  
 Universidade de São Paulo - Instituto de Química

9 de Abril de 2018

1. Decomponha as seguintes representações em seus componentes irreduzíveis:

$$(a) \frac{D_{2d} \mid E \quad 2S_4 \quad C_2 \quad 2C'_2 \quad 2\sigma_d}{\Gamma_{1a} \mid 4 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 2}$$

$$(b) \frac{C_{3v} \mid E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v}{\Gamma_{1b} \mid 12 \quad 0 \quad 2}$$

$$(c) \frac{D_{3h} \mid E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma_h \quad \sigma_h \quad 3\sigma_v}{\Gamma_{1c} \mid 5 \quad 2 \quad 1 \quad 3 \quad 0 \quad 3}$$

2. Num cálculo de orbitais moleculares para a molécula de H<sub>2</sub>O usando uma base mínima de orbitais atômicos ( $1s_{HA}$ ,  $1s_{HB}$ ,  $1s_O$ ,  $2p_{xO}$ ,  $2p_{yO}$ ,  $2p_{zO}$ ), sem o uso de simetria, obteremos um determinante  $7 \times 7$ . Obtenha a representação redutível, decomponha-a em seus componentes irreduzíveis e comente sobre o determinante que seria obtido empregando a simetria molecular.
3. Repita o problema anterior, usando a molécula de NH<sub>3</sub>.
4. Trabalhe com a molécula de naftaleno no grupo pontual  $C_{2v}$  (eixo  $C_2$  perpendicular ao plano molecular), que é um subgrupo do grupo de simetria total da molécula. Considere apenas os orbitais  $p$  que participam da formação dos orbitais moleculares  $\pi$ . Obtenha a representação que essa base forma e, se necessário, decomponha nos componentes irreduzíveis.
5. Mostre que se usarmos um orbital  $2p_z$  em cada átomo de carbono como base para uma representação (redutível) do benzeno ( $D_{6h}$ ), teremos:  $\Gamma_{red} = 6 \ 0 \ 0 \ 0 \ -2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -6 \ 0 \ 2$ . Obtenha a representação irreduzível.
6. Mostre que se usarmos um orbital  $2p_z$  em cada átomo de carbono como base para uma representação (redutível) do ciclobutadieno ( $D_{4h}$ ), teremos:  $\Gamma_{red} = 4 \ 0 \ 0 \ 0 \ -2 \ 0 \ 0 \ -4 \ 0 \ 2$ . Obtenha a representação irreduzível.
7. Usando as tabelas de caracteres, determine a correlação entre as espécies dos grupos e subgrupos: (a)  $C_{4v} \rightarrow C_4$ , (b)  $D_{3h} \rightarrow D_3$ , (c)  $D_{5d} \rightarrow C_{5v}$ .

8. Decomponha, se necessários, os seguintes produtos diretos nas representações irreduzíveis dos grupos pontuais correspondentes: (a)  $C_{2v} : A_2 \times B_1 \times B_2$ ; (b)  $C_{3v} : A_1 \times A_2 \times E$ ; (c)  $C_{6v} : B_2 \times E_1$ .
9. A parte espacial dos termos espectroscópicos de estados moleculares pode ser determinada pelo produto direto dos orbitais moleculares unicamente ocupados na configuração eletrônica do estado eletrônico em questão. Determine a parte espacial dos termos moleculares das seguintes configurações eletrônicas: (a)  $C_{2v} : a_1^2 b_1^1 b_2^1$ ; (b)  $C_{3v} : a_2^1 e^1, e^2$ ; (c)  $T_d : a_2^1 e^1, e^1 t_1^1$ .
10. O estado fundamental das moléculas ( $C_{2v}$ )  $\text{NO}_2$  e  $\text{ClO}_2$  são  ${}^2A_1$  e  ${}^2B_1$ , respectivamente. Para a molécula de  $\text{O}_2$ , o estado fundamental é  ${}^3\Sigma_g^-$ . Quais estados serão permitidos por transições controladas por (a) dipolo elétrico e (b) dipolo magnético? Lembre que o dipolo elétrico transforma-se como translações e, o magnético como rotações.
11. Demostre que todas as integrais  $\int \psi' H \psi$  serão iguais a zero quando  $\psi'$  e  $\psi$  pertencerem a representações irreduzíveis distintas.