

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

Antonio Carlos Borin
Universidade de São Paulo - Instituto de Química

22 de Março de 2018

1. Determine o grupo pontual das seguintes moléculas: H_2O , NH_3 , aleno, H_2O_2 nas formas cis e trans, ciclopropano, etano (não eclipsado).
2. Mostre que, se um objeto possuir um eixo C_2 e um plano σ_v , deve haver um segundo plano σ_v perpendicular ao primeiro. Aplique as operações de simetria necessárias no ponto da Figura 1.

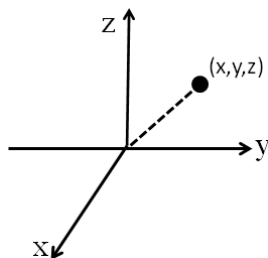


Figura 1: Ponto no sistema cartesiano.

3. (a) Encontre as matrizes representativas do grupo C_{2v} usando como conjunto base os orbitais de valência dos átomos de H e O da molécula de H_2O_2 ($\text{H}1s_{1A}$, $\text{H}1s_{1B}$, $\text{O}2s$, $\text{O}2p_x$, $\text{O}2p_y$ e $\text{O}2p_z$). O grupo C_{2v} tem ordem 4; logo você deverá encontrar 4 matrizes 6×6 . (b) Mostre que as matrizes obtidas no item (a) reproduzem as multiplicações do grupo $C_2^2 = E$ e $\sigma_v C_2 = \sigma'_v$.
4. Mostre que o conjunto $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$ de operações de simetria forma um grupo pontual. Mostre que o sub-conjunto $\{E, C_2\}$ também forma um grupo pontual.
5. Dado o conjunto de operações $\{E, C_4, \sigma_v\}$, determine as outras operações que precisam estar presentes para formar um grupo pontual completo. Identifique o grupo pontual resultante e a sua ordem. Sugestão: considere todos os produtos possível envolvendo os elementos dados.
6. Usando a tabela de multiplicação do grupo C_{3v} (Tabela 1), mostre que os três planos σ_v pertencem à mesma classe.

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	C_3^2
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	C_3^2	E

Tabela 1: Tabela de multiplicação para o grupo pontual C_{3v} .

- Construa a tabela de multiplicação para o grupo C_{2h} , que é composto pelas operações $\{E, C_2, i, \sigma_h\}$. O grupo é abeliano? Sugestão: trabalhe realizando as operações em um ponto arbitrário com de coordenadas x, y, z .
- A Tabela 2 é a tabela de multiplicação do grupo C_{4v} ; na Tabela 3 apresentamos duas propostas de representações para esse grupo. Mostre qual das duas é, realmente, uma representação

C_{4v}	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σ_v	σ'_v	σ_d	σ'_d
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σ_v	σ'_v	σ_d	σ'_d
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E	σ_d	σ'_d	σ'_v	σ_v
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1	σ'_v	σ_v	σ'_d	σ_d
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2	σ'_d	σ_d	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ'_d	σ'_v	σ_d	E	C_4^2	C_4^3	C_4^1
σ'_v	σ'_v	σ_d	σ_v	σ'_d	C_4^2	E	C_4^1	C_4^3
σ_d	σ_d	σ_v	σ'_d	σ'_v	C_4^1	C_4^3	E	C_4^2
σ'_d	σ'_d	σ'_v	σ_d	σ_v	C_4^3	C_4^1	C_4^2	E

Tabela 2: Tabela de multiplicação do grupo C_{4v} .

C_{4v}	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σ_v	σ'_v	σ_d	σ'_d
X	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
Y	1	1	1	-1	1	1	-1	-1

Tabela 3: Proposta de representação para o grupo C_{4v} .

- Considere a molécula de água (átomo de oxigênio na origem) no plano $\sigma_v(xz)$ (página do caderno) e com o eixo y apontando para dentro do plano $\sigma_v(xz)$.

A representação irredutível B_1 do grupo C_{2v} é:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
B_1	1	-1	1	1

Tabela 4: Representação irredutível B_1 do grupo pontual C_{2v} .

Mostre que x pertence à B_1 . Qual o resultado da operação $(C_2)\sigma_v \bullet (xy)$. Os caracteres da representação irredutível B_1 reproduzem esse resultado? Usando a tabela de multiplicação

do grupo pontual C_{2v} , mostre que ela pode ser reproduzida utilizando os caracteres da representação irredutível B_1 .

10. O grupo pontual C_{2v} (Tabela 5) tem 4 elementos e 4 classes (um elemento em cada classe). Usando as regras de ouro, obtenha a tabela de caracteres para grupo pontual C_{2v} (Tabela 5).

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Tabela 5: Tabela caracteres do grupo C_{2v} .

11. Complete a Tabela 6 de caracteres, no formato padrão. Os símbolos A, B, C e D representam operações de simetria e E é a identidade.

	E	$2A$	B	$2C$	$2D$
Γ_1					
Γ_2	1		1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	1	-1
Γ_4	1	-1	1		1
Γ_5		0		0	0

Tabela 6: Tabela caracteres para ser completada.

12. As operações do grupo C_{2h} são: E, C_2, i, σ_h . Sem consultar a tabela de caracteres do grupo C_{2h} , determine os conjuntos de caracteres das representações irredutíveis que representam como os vetores unitários $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ se transformam.
13. Considere o vetor \mathbf{v} , com início em $\{0, 0, 0\}$ e ponta em $\{x, y, z\}$ no grupo pontual C_{2h} .
- Construa a representação matricial correspondente à representação redutível Γ_m , que representa cada transformação de \mathbf{v} .
 - Reduza Γ_m em seus componentes irredutíveis usando diagonalização por blocos.
 - Escreva a representação redutível de caracteres, Γ_v , que corresponde à representação matricial Γ_m .
 - Mostre que Γ_v se reduz às mesmas representações irredutíveis que Γ_m .
 - Mostre que as representações matriciais que formam Γ_m obedecem às mesmas relações de combinação que as operações do grupo C_{2h} .
14. Considere o grupo pontual C_{2v} . Aplicando as operações de simetria correspondentes, determine a qual representação irredutível o orbital atômico d_{xy} pertence.