

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:

$$(a) \begin{array}{c|ccccc} D_{2d} & E & 2S_4 & C_2 & 2C'_2 & 2\sigma_d \\ \hline \Gamma_{1a} & 4 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array}$$

$$(b) \begin{array}{c|ccc} C_{3v} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline \Gamma_{1b} & 12 & 0 & 2 \end{array}$$

$$(c) \begin{array}{c|cccccc} D_{3h} & E & 2C_3 & 3C_2 & \sigma_h & \sigma_h & 3\sigma_v \\ \hline \Gamma_{1c} & 5 & 2 & 1 & 3 & 0 & 3 \end{array}$$

2. Num cálculo de orbitais moleculares para a molécula de H₂O 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 7×7 . 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 NH₃.
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 π . 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 irredutíveis 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}) NO_2 e ClO_2 são 2A_1 e 2B_1 , respectivamente. Para a molécula de 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 ψ' e ψ pertencerem a representações irredutíveis distintas.