

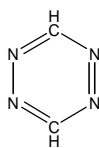
## Qüestions aparegudes en examens de

# Teoria de Grups de Simetria

## en anys anteriors (entre 1996-1999)

1. Determineu el grup puntual de simetria a que pertanyen els següents composts:  $CoN_6$ ,  $CoN_5A$ ,  $cisCoN_4A_2$ ,  $transCoN_4A_2$ ,  $ciscisCoN_3A_3$ ,  $transcisCoN_3A_3$ .
2. Determineu el grup puntual de simetria a que pertanyen els següents composts:  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $PCl_5$ ,  $transPCl_3F_2$ ,  $cisPCl_3F_2$ ,  $cisC_2H_2F_2$ ,  $transC_2H_2F_2$ ,  $transN_2H_2$ ,  $BO_3H_3$ .
3. Determineu el grup puntual de simetria a que pertanyen els següents composts:  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $PCl_5$ ,  $transPCl_3F_2$ ,  $cisPCl_3F_2$ ,  $cisC_2H_2F_2$ ,  $transC_2H_2F_2$ ,  $transN_2H_2$ ,  $transcisCoN_3A_3$ ,  $cisCoN_4A_2$ .
4. Determineu el grup puntual de simetria a que pertanyen els següents composts:  $NH_3$ ,  $BH_3$ ,  $BFCl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $PCl_5$ ,  $transPCl_3F_2$ ,  $cisC_2H_2F_2$ ,  $transC_2H_2F_2$ ,  $transN_2H_2$ ,  $cisCoN_4A_2$ .
5. Determineu el grup puntual de simetria a que pertanyen els següents compostos:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $cis-ClCH=CHCl$ ,  $trans-ClCH=CHCl$ ,  $C_6H_6$ ,  $CHFBrCl$ ,  $BO_3H_3$ ,  $CH_2=C=CH_2$ ,  $cis-cis-CoN_3A_3$ . Indiqueu també quins presentaran moment dipolar.
6. Determineu la simetria dels orbitals  $f_1 = z(x^2 - y^2)$  i  $f_2 = xyz$  sota  $C_{4v}$ .
7. Determineu la simetria dels orbitals  $f_1 = x^2y$  i  $f_2 = xy^2$  sota  $C_{4v}$ .
8. Considereu l'acció del grup  $D_2$  sobre la funció  $f = \sin\theta \sin\phi(\cos^2\theta - \sin^2\theta \cos^2\phi)$ . >És  $f$  estable sota  $D_2$ ? En cas afirmatiu indiqueu de quina irrep és base. En cas negatiu trobeu les funcions  $\{g_i = \mathcal{O}_{R_i} f; R_i \in D_2\}$  que el grup  $D_2$  genera en actuar sobre  $f$ . Aquest conjunt  $\{g_i\}$  serà base d'una representació, a priori, reduïble. Determineu-ne els caràcters i la seva descomposició com suma d'irreps.
9. Considereu l'acció del grup  $D_{3d}$  sobre la funció  $f = x \cdot z^2 \cdot y$ . >És  $f$  estable sota  $D_{3d}$ ? En cas afirmatiu indiqueu de quina irrep és base. En cas negatiu trobeu les funcions  $\{g_i = \mathcal{O}_{R_i} f; R_i \in D_{3d}\}$  que el grup  $D_{3d}$  genera en actuar sobre  $f$ . Aquest conjunt  $\{g_i\}$  serà base d'una representació, a priori, reduïble. Determineu-ne els caràcters i la seva descomposició com suma d'irreps.
10. És necessàriament zero la integral  $\int xyz \, dv$  quan fem la integració sobre (i) un tetraedre (ii) un cub (iii) un prisma hexagonal (tots ells centrats a l'origen de coordenades)?
11. Els orbitals  $f$  es poden escriure com el producte d'una funció radial (invariant sota qualsevol operació de simetria) i els factors següents:  $z(5z^2 - 3r^2)$ ,  $y(5y^2 - 3r^2)$ ,  $x(5x^2 - 3r^2)$ ,  $z(x^2 - y^2)$ ,  $y(x^2 - z^2)$ ,  $x(z^2 - y^2)$  i  $xyz$ . Identifiqueu les irreps que expandeixen en  $C_{2v}$ .
12. Els orbitals  $f$  es poden escriure com el producte d'una funció radial (invariant sota qualsevol operació de simetria) i els factors següents:  $z(5z^2 - 3r^2)$ ,  $y(5y^2 - 3r^2)$ ,  $x(5x^2 - 3r^2)$ ,  $z(x^2 - y^2)$ ,  $y(x^2 - z^2)$ ,  $x(z^2 - y^2)$  i  $xyz$ . Identifiqueu les irreps que expandeixen en  $D_2$ .
13. L'espectre IR de l'ozó ( $O_3$ ) consta de tres transicions fonamentals: 701, 1042, 1110  $cm^{-1}$ . Se sap que la molècula no és lineal. Qualsevol raonament simple també ens diu que la molècula no pot tenir una estructura asimètrica. Queda per esbrinar si l'estructura de la molècula és un triangle equilàter o un triangle isòsceles. Esbrineu-ho sobre la base d'una anàlisi de l'espectre basat en la teoria de grups de simetria.
14. Els espectres IR i Raman del  $P_4$  han estat poc investigats degut a dificultats experimentals. Sols hi ha dades parcials. S'han observat les transicions  $(363 \pm 1) \, cm^{-1}$ ,  $(464 \pm 1) \, cm^{-1}$  en Raman i  $(464.5 \pm 0.1) \, cm^{-1}$  en IR. Quina geometria presenta el  $P_4$ ? Suposeu que els 4 àtoms de P són equivalents. Això en condueix a decidir entre dues geometries: tetraèdrica ( $T_d$ ) o planoquadrada ( $D_{4h}$ ). Quina de les dues geometries suggereixen les dades experimentals?

15. El compost  $F - N = N - F$  presenta dos possibles isomers *cis* i *trans* (considereu, doncs, simetries  $C_{2v}$  i  $C_{2h}$ , respectivament). Els espectres IR i Raman d'una mostra que conte un dels isomers no presenten cap senyal en comú. Amb quin dels dos isomers es correspon la mostra?
16. Trobeu els modes normals de vibració de la molècula  $CCl_2H_2$ . Aquesta molècula presenta senyals en Raman que no hi són presents en IR. Determineu-ne quantes hi ha i quina simetria tenen.
17. Mostreu que, en base a espectroscòpies IR i Raman, seria possible distingir entre dues formes isomèriques del octaclorociclooctà. Una de les quals presenta tots els àtoms d'hidrogen equatorials ( $D_{4d}$ ), en l'altra els àtoms d'hidrogen estan alternats entre posicions axials i equatorials ( $C_{4v}$ ).
18. L'espectre IR del  $XeF_4$  consta de tres transicions fonamentals: 566, 291, 123  $cm^{-1}$ . El Raman presenta les transicions 543, 502, 442, 235  $cm^{-1}$ . Determineu si la molècula és tetraèdrica o plano-quadrada. Esbrineu-ho sobre la base d'una anàlisi de l'espectre basat en la teoria de grups de simetria.
19. Els estats rotacionals de les molècules diatòmiques, que escrivim  $|J, M_J\rangle$ , formen base de les distintes representacions irreduïbles (irreps)  $2J + 1$ -dimensionals del grup  $K$  de les rotacions de l'esfera. Etiquetem aquestes irreps amb el símbol  $D_J$ . Els  $2J + 1$  valors possibles de  $M_J$  ( $M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, (-J + 1), -J$ ) etiqueten els elements de l'esmentada base de la irrep  $D_J$ . Cal afegir que el grup  $K_h$  és el grup de *totes* les operacions de l'esfera, incloent l'operació inversió i que els estats rotacionals de les molècules diatòmiques també formen base d'irreps del grup  $K_h$ , les quals etiquetem amb el símbol  $D_{Jg}$  o  $D_{Ju}$  segons es comporte la base enfront de l'operació inversió (g/u).  
Una transició entre estats rotacionals  $|J_1, M_{J1}\rangle \rightarrow |J_2, M_{J2}\rangle$  és possible si la integral  $\int \Psi(J_1, M_{J1}) \vec{\mu} \Psi(J_2, M_{J2}) dv \neq 0$ . Demostreu que sols són possibles les transicions entre estats tals que  $J_2 = J_1 \pm 1$ . Nota: el moment dipolar  $\vec{\mu}$  forma base de la irrep  $D_{1u}$ .
20. A un fragment de l'espectre d'absorció IR del  $SF_4$  hi apareixen 7 bandes fonamentals. L'espectre RAMAN cobreix un rang de freqüències menor i sols s'hi veuen 5 bandes (una d'elles polaritzada). Determineu la geometria entre  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  i  $T_d$ .
21. Calculeu l'expressió normalitzada dels orbitals híbrids  $sp^2$ .
22. Calculeu els orbitals híbrids  $sp^3$ .
23. Cal resoldre, fent ús del mètode Huckel, la molècula de benzé (és a dir, determineu els orbitals moleculars, les energies orbitals, l'energia de l'estat fonamental i l'energia de ressonància).
24. Determineu la simetria i seqüència d'energies dels MOs (dintre de l'aproximació Hückel) de la 1,2,4,5-tetrazina i els estats inicial i final de les primeres transicions permeses de l'espectre electrònic. Utilitzeu  $\alpha_N = \alpha_C + 0.5 \beta_{C-N}$ ,  $\beta_{N-N} = 0.5 \beta_{C-N}$



25. Construïu el diagrama d'orbitals moleculars del  $BH_3$ . El  $BH_3$  és una molècula plana. Els tres hidrogens ocupen els vertexs d'un triangle equilater. Determineu:
- El grup de simetria que incloga **totes** les seves simetries.
  - Adapteu els 3 AOs 1s dels hidrogens a la simetria. Determineu-los per projecció. Dibuixeu-los.
  - Identifiqueu la simetria dels AOs  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  del Bor.
  - Formeu els MOs com combinació d'orbitals de simetria. Dibuixeu els MOs enllaçants, anti-enllaçants i no enllaçants.
  - Dibuixeu el diagrama d'energies d'orbitals moleculars.

26. Construïu el diagrama d'orbitals moleculars del  $H_2O$ .
- Adapteu els 2 AOs  $1s$  dels hidrogens a la simetria. Determineu-los per projecció. Dibuixeu-los.
  - Identifiqueu la simetria dels AOs  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  de l'oxigen.
  - Formeu els MOs com combinació d'orbitals de simetria. Dibuixeu els MOs enllaçants, antienllaçants i no enllaçants.
  - Dibuixeu el diagrama d'energies d'orbitals moleculars.
27. Presenteu el diagrama d'orbitals moleculars del complex tetraèdric  $(CoCl_4)^-$ . És a dir, calculeu les expressions dels orbitals de simetria dels lligands, de l'àtom central i establiu el diagrama d'orbitals moleculars del complex.
28. Calculeu (amb l'ajut de les taules de potències del grup K) els termes de les configuracions  $p^4$  i  $d^3$ .
29. Calculeu els termes de les configuracions  $s^2, p^2, d^2$  i  $p^3$ .
30. Calculeu els termes de les configuracions  $s, p^2$  i  $d^3$ .
31. Calculeu els termes de les configuracions  $3p^4, 3d^8$  i  $3p^2 4p$ .
32. Calculeu els termes de les configuracions  $2p^2, 3d^2, 3s3p^2$  i  $3s3p3d$ .
33. Calculeu els termes de la configuració  $d^2$  en presència d'un camp octaèdric fort. Ordeneu-los d'acord amb criteris d'energia.
34. La configuració electrònica molecular corresponet a un estat excitat de la molècula de benzé ( $D_{6h}$ ) és  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^2 (e_{2u})^2$ . Determineu les simetries (incloent la multiplicitat d'espín) de tots els estats associats amb aquesta configuració.
35. La configuració electrònica molecular corresponet a un estat excitat de la molècula de benzé ( $D_{6h}$ ) és  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})$ . Determineu les simetries (incloent la multiplicitat d'espín) de tots els estats associats amb aquesta configuració.
36. El ciclopentadienil ( $D_{5h}$ ) presenta 5 electrons  $\pi$  i 5 orbitals moleculars (MOs)  $\pi$  formats per combinació lineal dels 5 orbitals atòmics (AOs)  $2p_z$  situats en cada àtom de carboni. Aquests MOs presenten simetries  $a_2'', e_1''$  i  $e_2''$ . Les energies orbitals associades ordenades de menor a major energia són:  $\epsilon_{a_2''} < \epsilon_{e_1''} < \epsilon_{e_2''}$ .
- (a) Demostreu que el terme fonamental és  ${}^2E_1''$ .
- (b) Calculeu els termes associats a les configuracions electròniques excitades:  $(a_2'')^1 (e_1'')^4$  i  $(a_2'')^2 (e_1'')^2 (e_2'')^1$ .
- (c) Demostreu que les transicions permeses per moment dipolar elèctric des del terme fonamental  ${}^2E_1''$  als termes associats a les configuracions electròniques excitades calculades a l'apartat (b) són:  ${}^2A_1'', {}^2A_2'', {}^2E_2''$ , mentre que estan prohibides les transicions als termes  ${}^4E_2'', {}^2E_1''$ .
- Ajuda: les transicions amb  $\Delta S \neq 0$  (on S representa l'espín) són prohibides.
37. Del grup simètric  $S_6$  cal trobar: (a) les classes d'equivalència (b) el nombre d'elements que té cada classe (c) les representacions irreduïbles (irreps.) (d) Les dimensions de les irreps.
38. Adapteu les funcions  $(\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha)$  a la simetria  $S_3$ . Normalitzeu-les.

Dades d'interés:

$S_3$	(1)(2)(3)	3 (12)(3)	2 (123)
[3]	1	1	1
[21]	2	0	-1
[1 <sup>3</sup> ]	1	-1	1

$$\chi_{\mu^3}^{[3]}(R) = \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot \chi^3(R) + 3 \cdot 1 \cdot \chi(R^2)\chi(R) + 2 \cdot 1 \cdot \chi(R^3)\}$$

$$\chi_{\mu^3}^{[21]}(R) = \frac{2}{6} \{1 \cdot 2 \cdot \chi^3(R) + 3 \cdot 0 \cdot \chi(R^2)\chi(R) + 2 \cdot (-1) \cdot \chi(R^3)\}$$

$$\chi_{\mu^3}^{[1^3]}(R) = \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot \chi^3(R) + 3 \cdot (-1) \cdot \chi(R^2)\chi(R) + 2 \cdot 1 \cdot \chi(R^3)\}$$